

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BURNEL

Maître Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIERE THESE

**Contribution à l'étude des hétéropolyacides molybdiques
et de leurs produits de réduction - Applications analytiques**

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

soutenues le janvier 1968 devant la Commission d'examen

JURY

M. J. AUBRY	Président
M. R. GIBERT	} Examineurs
M. L. MALAPRADE	

Société d'Impressions Typographiques
1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BURNEL

Maître Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIERE THESE

**Contribution à l'étude des hétéropolyacides molybdiques
et de leurs produits de réduction - Applications analytiques**

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

soutenues le janvier 1968 devant la Commission d'examen

JURY

M. J. AUBRY

Président

M. R. GIBERT

M. L. MALAPRADE

} Examineurs



Doyen : M. AUBRY*Assesseur* : M. GAY*Doyens honoraires* : MM. CORNUBERT, DELSARTE, ROUBAULT.*Professeurs honoraires* : MM. RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JULY, LAPORTE, EICHHORN, GODEMENT, DUBREUIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, DE MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, WAHL.*Maîtres de conférences honoraires* : MM. LIENHART, PIERRET.*Professeurs*

MM. DELSARTE		Analyse supérieure
ROUBAULT		Géologie
CAPELLE		Mécanique rationnelle
VEILLET		Biologie animale
BARRIOL		Chimie théorique
BIZETTE		Physique
GUILLIEN		Electronique
GIBERT		Chimie physique
LEGRAS		Mécanique rationnelle
BOLFA		Minéralogie
NICLAUSE		Chimie
FAIVRE		Physique appliquée
AUBRY		Chimie minérale
COPPENS		Radiogéologie
DUVAL		Chimie
FRUHLING		Physique
HILLY		Géologie
LE GOFF		Génie chimique
SUHNER		Physique expérimentale
CHAPON		Chimie biologique
HEROLD		Chimie minérale industrielle
SCHWARTZ B.		Exploitation minière
* MALAPRADE		Chimie
MANGENOT		Botanique
GAYET		Physiologie
HADNI		Physique
* BASTICK		Chimie
DUCHAUFOUR		Pédologie
GARNIER		Agronomie
NEEL		Chimie Organique Industrielle
BERNARD		Géologie appliquée
* CHAMPIER		Physique
* GAY		Chimie biologique
STEPHAN		Zoologie
* CONDE		Zoologie

* WERNER	Botanique
EYMARD	Calcul différentiel et intégral
LEVISALLES	Chimie organique
Mme HERVE	Méthodes mathématiques de la physique
MM. FELDEN	Physique
* GOSSE	Mécanique physique
* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HORN	Physique premier cycle
* Mme LUMER	Mathématiques
N...	Chimie biologique
N...	Mécanique appliquée

(* Professeur titulaire à titre personnel)

Maîtres de conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
ROCCI	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
MM. VIGNES	Métallurgie
BALESSENT	Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Phyco-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
VILLERMAUX	Génie chimique
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique premier cycle
DURAND	Physique
HUSSON	Physique (I.S.I.N.)
N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...	Mécanique (I.S.I.N.)
N...	Probabilités et statistiques
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Analytique Industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur L. MALAPRADE.

Que notre Maître veuille bien accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance. Au cours de ces quelques années passées dans son laboratoire, nous avons apprécié sa constante sollicitude. Ce travail n'a pu être réalisé que grâce aux encouragements et aux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer .

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, de nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur le Professeur R. GIBERT, qui a bien voulu accepter de participer à notre jury et qui nous a toujours témoigné une grande bienveillance. Nous le remercions également du choix judicieux du sujet de deuxième thèse.

Nous remercions enfin nos camarades des laboratoires de Messieurs les Professeurs AUBRY, GIBERT, HEROLD et MALAPRADE de l'aide qu'ils n'ont cessé de nous apporter au cours de ce travail.

A Monsieur Léon MALAPRADE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

A mes parents

A ma femme

pour son amour, son aide et sa patience

A ma fille

INTRODUCTION

Les hétéropolyacides résultent de la combinaison chimique des anhydrides MoO_3 ou WO_3 avec des acides minéraux ou organiques tels que : les acides silicique, borique, phosphorique, arsenique, germanique, periodique, tellurique, iodique, sulfurique, ferrocyanhydrique, malique ou avec des oxydes de métaux trivalents comme fer, cobalt, aluminium, chrome ou tétravalents comme nickel, manganèse.

Dans certains cas, l'anhydride vanadique V_2O_5 peut se substituer partiellement à MoO_3 ou WO_3 et conduire à des hétéropolyacides ternaires ou mixtes.

Tous les hétéropolyanions sont sensibles aux variations de pH de leurs solutions et ils sont tous totalement scindés en leurs constituants à pH supérieur à 9.

Pour un même acide A (H_3PO_4 ou H_3AsO_4 surtout) il peut exister différents composés dans lesquels le rapport $R = \frac{\text{MoO}_3 \text{ ou } \text{WO}_3}{A}$

varie de 12 à 1. Ainsi en milieu acide fort ($\text{pH} < 3$) nous trouvons la série saturée où R égale 12 avec A dérivé de B, Si, Ge, P, As. Une autre série est également très connue, c'est la série en 6 ($R = 6$) avec A dérivé de I^{7+} , Te^{6+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} .

Le passage de la série 12 aux séries inférieures ou dégradation se fait le plus souvent par action ménagée des bases.

La réduction progressive des hétéropolyacides molybdiques et tungstiques conduit en général à des composés bleus à bleu-noir, où la structure de l'hétéropolyacide initial est conservée, ce sont les composés céruléo molybdiques ou tungstiques. Une réduction plus avancée disjoint l'édifice complexe et agit sur les ions molybdiques

ou tungstiques. Si nous caractérisons le degré de réduction de l'hétéropolyacide par le nombre n de faradays enlevés à une mole d'acide, les travaux de Wu (2) sur les hétéropolyacides molybdiques et de SOUCHAY (1) sur les hétéropolyacides tungstiques conduisent à la conclusion suivante : il est difficile d'enlever plus de deux faradays pour 6 MoO_3 ou 6 WO_3 à l'hétéropolyacide sans toucher à sa structure. Les principales méthodes d'étude physicochimiques de la réduction des hétéropolyacides sont la potentiométrie, la polarographie et la colorimétrie. La connaissance précise de ces composés céruléos revêt une grande importance puisqu'ils sont à la base des dosages usuels de Si (3), P, As, (4 - 5). Aussi nous sommes-nous proposés, dans ce présent travail, d'apporter notre contribution à l'étude de certains hétéropolyacides.

Nous nous sommes tout d'abord proposés d'appliquer la méthode de titrage ampérométrique à deux électrodes indicatrices à l'étude de la réduction des acides α et β 12 molybdosiliciques. Nous avons ainsi retrouvé les résultats obtenus antérieurement par HAUDEN (6) et MASSART (8, 9) et avons appliqué la méthode au dosage de la silice. Nous avons ensuite vérifié que cette méthode, précise et sensible, est aussi utilisable pour l'étude de la réduction des hétéropolytungstates.

Nous avons ensuite étudié la réduction des trimolybdoarseniates, qui nous a conduit à l'isolement d'un composé nouveau. Nous avons dû préciser les conditions de formation et de stabilité de ces sels et en avons déduit l'existence de deux formes isomères.

L'étude de la réduction et de la stabilité des hexamolybdoperiodates et des hexamolybdotellurates nous a permis d'édifier des méthodes analytiques nouvelles :

- le dosage direct des iodates à côté des periodates, important au point de vue des applications analytiques de l'acide periodique.
- le dosage acidimétrique de l'acide tellurique et du tellure.

PLAN

Première partie :

Réduction ampérométrique des acides α et β 12 molybdosiliciques
application au dosage de la silice.

Deuxième partie :

Etude de l'acide trimolybdoarsénique.

Troisième partie :

Etude de l'acide hexamolybdopériodique. Dosage des iodates en
présence de périodate.

Quatrième partie :

Etude de l'acide hexamolybdotellurique. Dosage de l'acide tellurique
et du tellure.

PREMIERE PARTIE

Réduction ampérométrique des acides α et β 12 molybdosiliciques Dosage de la silice

PLAN

- I — Principe de la méthode ampérométrique et appareillage.
- II — Réduction de l'acide par différents réducteurs : $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$
(anion éthylène-diamine tétracétique) Ti^{3+} , Sn^{2+} .
- III — Théorie des courbes obtenues.
- IV — Application de la méthode aux hétéropolyacides tungstiques :
Réduction de l'acide 18 tungsto 2 arsenique.
- V — Applications des résultats au dosage de la silice.

L'acide 12 molybdosilicique qui a pour formule $H_4(SiO_4, 12 MoO_3)$ existe sous deux formes isomères que STRICKLAND (10) appelle α et β . La forme α est stable, la forme β peut être stabilisée, selon SKERLAK (11) dans un mélange à 50 % eau + alcool éthylique.

L'étude de la réduction de cet acide effectuée par potentiométrie par HAUDEN (6, 7) et par polarographie à l'électrode tournante de platine par MASSART (8, 9) a montré que cet acide était très sensible aux réducteurs et que le degré de réduction variable de 2 à 6 faradays par mole dépendait de la nature du réducteur utilisé et de la nature de l'isomère ; ainsi la forme β est plus oxydante que la forme α .

I. — PRINCIPE - APPAREILLAGE

Comme la réduction de l'hétéropolyacide correspond à une réaction d'oxydoréduction, il nous a été possible de choisir l'ampérométrie à deux électrodes indicatrices de platine. Nous appliquons une différence de potentiel constante entre ces deux électrodes et nous mesurons les variations d'intensité du courant qui les traverse en fonction de la quantité de réducteur ajoutée.

Le montage utilisé est un montage potentiométrique classique (fig. 1).

La cellule comprend :

- Deux électrodes de platine : surface de l'anode $0,62 \text{ cm}^2$, surface de la cathode $1,24 \text{ cm}^2$. Nous n'avons pas cherché à prendre deux électrodes identiques.
- Un agitateur magnétique pour homogénéiser rapidement la solution.
- Une circulation d'azote R pour éliminer l'oxygène dissous dans la solution, oxygène qui réoxyde les produits de réduction en acide 12 molybdosilicique.
- Une burette graduée au $1/20$ de ml, qui contient le réducteur.

L'intensité du courant est mesurée avec un microampèremètre. Le boëuf à différentes sensibilités de 5 à 100 microampères pour 100 graduations. Ce microampèremètre a une résistance équivalente qui varie selon les sensibilités utilisées.

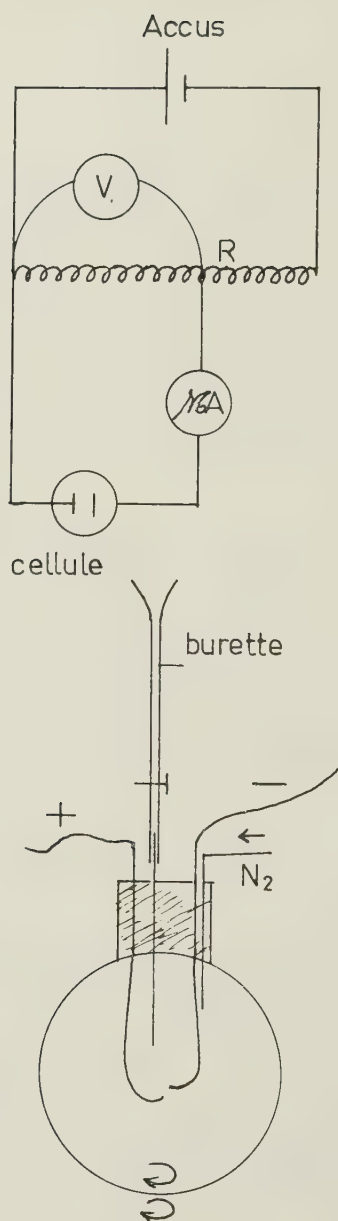


FIG. 1. — Schémas du montage potentiométrique et de la cellule

Sensibilité	5 : 6.188 ohms
	10 : 3.094 ohms
	20 : 1.547 ohms
	50 : 618,8 ohms
	100 : 309,4 ohms

La résistance de la cellule, mesurée avec un pont de mesures de conductibilité GM 4249/01 Philips est d'environ 300 ohms pour un écartement déterminé et fixe des deux électrodes et pour un électro-

lyte support — en NaCl. Pour conserver une résistance du circuit

aussi constante que possible nous nous sommes efforcés de changer le moins possible de sensibilités au cours d'une même série de mesures.

II. — REDUCTION AMPEROMETRIQUE DE L'ACIDE 12 MOLYBDOSILICIQUE

A. — Réduction de l'acide α 12 molybdosilicique.

Par ses courbes polarographiques obtenues avec une électrode indicatrice de platine tournante, MASSART (8, 9) a montré que l'acide α possédait trois stades de réduction correspondant à 2, 4 et 6 faradays. Nous symboliserons par la suite ces trois stades par bleu à 2, bleu à 4 et bleu à 6 faradays.

- Dans son étude potentiométrique, HAUDEN (6, 7) a trouvé que :
- les ions Fe^{2+} seuls n'agissent pas sur l'acide α ; en présence d'acide oxalique ils enlèvent deux faradays à une mole d'acide.
 - les ions Sn^{2+} enlèvent directement 4 faradays à une mole.
 - les ions Ti^{3+} enlèvent 2 puis 4 puis 6 faradays à une mole.

a) Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ (fig. 2).

Des courbes polarographiques de MASSART, nous en avons déduit que le potentiel redox du système Acide α / Bleu à 2 F. correspondait à environ + 550 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Dans ces conditions les ions Fe^{2+} , qui font partie du système redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ de potentiel normal + 770 mV, ne peuvent réduire l'acide α 12 molybdosilicique en bleu à 2 F. Pour abaisser le potentiel du système $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ et permettre ainsi la réduction, nous complexons les ions Fe^{3+} par Y^{4-} . Comme les constantes d'instabilité des complexes Fe Y^- et Fe Y^{2-} (12) valent respectivement $8,010 \cdot 10^{-26}$ et $3,54 \cdot 10^{-15}$, l'abaissement de potentiel normal est égal à 620 mV.

Nous effectuons d'autre part la réduction dans la zone de pH où le complexe FeY^- et l'acide α 12 molybdosilicique sont stables, c'est-à-dire entre pH 2 et 3,8.

Dans la cellule nous réalisons le mélange suivant :

50 ml de tampon monochloracétique 2 M en acide de pH 2,5

20 ml Y H_2^{2-} — (sel disodique)

20 ml d'acide α 12 molybdosilicique —. Cette solution a été obtenue par dissolution d'un poids connu d'hétéropolyacide dont la masse moléculaire a été déterminée préalablement.

10 ml Na Cl 3M pour éliminer le courant de migration de la substance active. Nous amenons le volume à 200 ml avec de l'eau distillée de manière à couvrir de solution les deux électrodes.

Différence de potentiel ΔV appliquée entre les deux électrodes : 50 mV.

Sensibilité du microampèremètre : 20 microampères pour 100 graduations.

Titre de la solution de Fe^{2+} : 0,0420 N.

Nml Fe^{2+}	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	3,75	52	6,00	68,5	8,25	75,9
0,50	13	4,00	48,5	6,25	72,4	8,50	73,5
1,00	25	4,25	42,5	6,50	75,5	8,75	71
1,50	35	4,50	29	6,75	77,5	9,00	68,5
2,00	41,5	4,75	18	7,00	78,9	9,25	64,5
2,50	46	5,00	27,5	7,25	79,5	9,50	60
3,00	50	5,25	42,5	7,50	79,9	9,75	56
3,25	51,5	5,50	54	7,75	79,2	10,00	52
3,50	52,2	5,75	62,5	8,00	77,8	10,25	49
						10,50	47,5

A partir de 7,00 ml la réaction est lente. Le point de rebroussement correspond à 4,77 ml de Fe^{2+} . Soit n le degré de réduction de l'acide nous avons donc :

$$20 \cdot 10^{-3} \times \frac{1}{200} \times n = 4,77 \cdot 10^{-3} \times 0,0420$$

d'où $n = 2,00$ F

Etant donnée la lenteur de la fin de réaction, il est impossible de déterminer un deuxième point d'équivalence. HAUDEN avait déjà observé le même phénomène en potentiométrie.

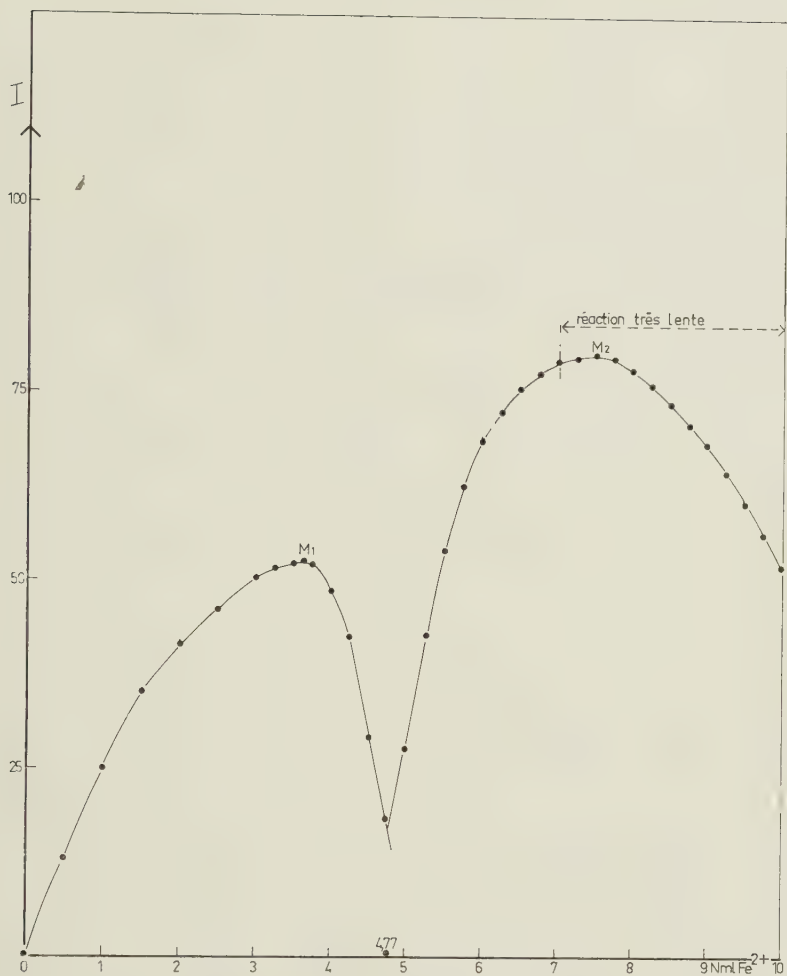


FIG. 2. — Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$

b) Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par TiCl_3 (fig. 3).

La cellule contient :

25 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200

10 ml HCl N

10 ml NaCl 3M

Nous amenons à 200 ml avec de l'eau distillée.

Titre de TiCl_3 : 0,0680 N

Différence de potentiel appliquée : 50 mV. Sensibilité (S): 50 microampères pour 100 graduations.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	2	3,50	25	7,00	49	10,50	48
0,25	13,5	3,75	25,5	7,25	41	10,75	38 (S=50)
0,50	25	4,00	40	7,50	32	11,00	25 »
0,75	34,5	4,25	53	7,75	32	11,25	28,5 »
1,00	44	4,50	61,5	8,00	46	11,50	31 »
1,25	51	4,75	69	8,25	68	11,75	32 »
1,50	56,5	5,00	73	8,50	83,5	12,00	32,5 »
1,75	59,5	5,25	75,5	8,75	97	12,50	33 »
2,00	63	5,50	76	9,00	67,5 (S=100)	15,00	35 »
2,25	64,5	5,75	75	9,25	71 »	20,00	33 »
2,50	65	6,00	73	9,50	74 »	21,00	31 »
2,75	58	6,25	69,8	9,75	75 »	21,50	30,5 »
3,00	46,5	6,50	63	10,00	72 »	21,80	48 »
3,25	25	6,75	56,5	10,25	64,2 »	22,00	70 »

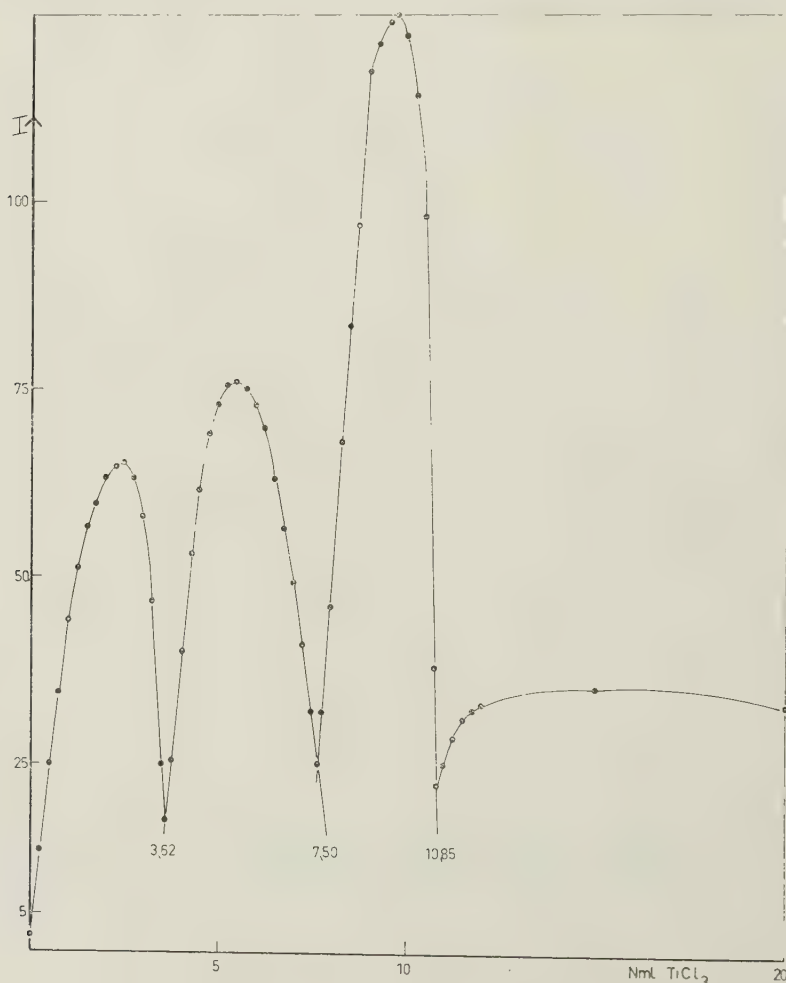


FIG. 3. — Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par TiCl_3

Le premier point de rebroussement correspond à 3,62 ml soit 1,99 F.

Le deuxième point de rebroussement correspond à 7,65 ml soit 4,16 F.

Le troisième point de rebroussement correspond à 10,85 ml soit 5,92 F.

Le quatrième point de rebroussement correspond à 21,70 ml soit 11,80 F. Ce quatrième point correspond à la décomposition totale de l'hétéropolyacide avec formation de 12 Mo^{5+} (Solution brune, couleur particulière aux ions Mo^{5+}).

c) *Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par SnCl_2 (fig. 4).*

La cellule contient :

10 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200.

30 ml HCl N

10 ml NaCl 3M

Nous amenons à 200 ml avec de l'eau distillée.

Différence de potentiel appliquée : 50 mV.

Sensibilité du microampèremètre : 5 microampères pour 100 graduations.

Titre de SnCl_2 : 0,0588 N.

Nml SnCl_2	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	2,25	8,4	3,50	32,5	6,00	98,1
0,50	1	2,50	10,4	3,76	66,5	6,50	101
1,00	2,7	2,75	12	4,00	80	7,00	103
1,50	5	3,00	14	4,50	90	8,00	105
2,00	7	3,25	18	5,00	96		

Le seul point d'inflexion de la courbe correspond à 3,40 ml de SnCl_2 , c'est-à-dire à 4 F. par mole d'acide.

Nous remarquons d'autre part que l'allure de la courbe ampérométrique est différente de celle obtenue avec les autres réducteurs.

Cette différence d'allure peut s'expliquer par le fait que l'on passe directement de 0 à 4 F. avec un système rédox Acide α / Bleu à 4 F trop lent pour que la différence du potentiel appliquée entre les deux électrodes permette le passage d'un courant notable. S'il en est ainsi, en augmentant cette différence de potentiel nous devons obtenir la courbe classique.

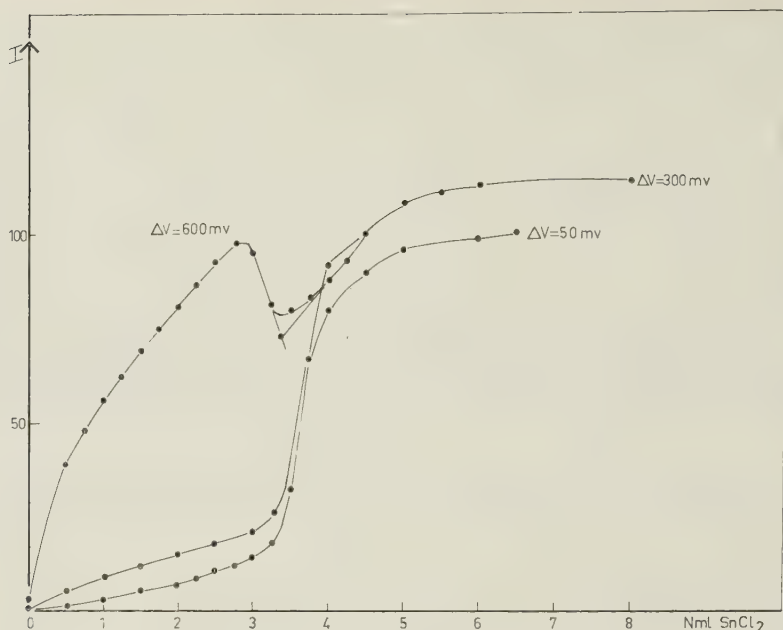


FIG. 4. — Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par SnCl_2

Nous avons pris successivement $\Delta V = 300 \text{ mV}$ et 600 mV .

Avec 300 mV . Sensibilité : 10 microampères pour 100 graduations.

La solution a même composition que précédemment (fig. 4).

Nml	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	2,00	7,5	3,75	33,5	5,50	55,5
0,50	2,5	2,50	9	4,00	46	6,00	56,5
1,00	4,5	3,00	10,5	4,50	50	8,00	57
1,50	6,0	3,30	13	5,00	54		

Nous retrouvons la même allure de courbe que précédemment. Le point d'inflexion se situe aux environs de 3,40 à 3,50 ml.

Avec 600 mV . Sensibilité : 100 microampères pour 100 graduations (fig. 4).

Nml	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	2	1,50	69,5	2,75	97	4,00	87,5
0,50	39	1,75	75	3,00	95	4,25	93
0,75	48,5	2,00	81	3,25	81,5	4,50	100
1,00	56,5	2,25	87	3,50	80	4,75	>100
1,25	62,5	2,50	92,5	3,75	82		

Nous obtenons dans ce cas une courbe qui présente l'allure générale classique mais très déformée. Le point d'équivalence se situe à 3,40 ml de SnCl_2 et correspond donc à 4,00 F par mole. Nous vérifierons plus loin par le tracé de courbes polarographiques que le système considéré est bien un système lent.

B. — Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique.

HAUDEN (6, 7), en s'appuyant sur les travaux de STRICKLAND a trouvé que :

Fe^{2+} en présence d'acide oxalique enlève *environ* 1 et 3 F.

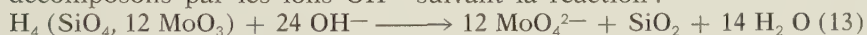
Ti^{3+} enlève *environ* 1, 3 et 5 F.

Sn^{2+} enlève *environ* 2 et 4 F.

Ces stades de réduction impairs et non entiers n'ont trouvé d'explication que dans les travaux de SKERLAK (11), repris par MASSART (8, 9). En effet SKERLAK a trouvé que l'acide β 12 molybdosilicique ne se forme pas seul dans les solutions aqueuses et que l'acide β de STRICKLAND n'est autre qu'un mélange à environ 50 % des acides α et β . Pour obtenir de l'acide β pur il stabilise cet isomère par un mélange à 50 % eau alcool éthylique. En reprenant cette étude et en se basant sur la découverte de SKERLAK, MASSART a montré par polarographie à électrode tournante de platine que l'acide β possède, comme l'acide α , trois stades de réduction correspondant à 2, 4 et 6 F. et que cet acide β est plus oxydant que l'isomère α .

a) Préparation de l'acide β 12 molybdosilicique.

Nous le préparons à partir d'acide α 12 molybdosilicique que nous décomposons par les ions OH^- suivant la réaction :



Nous réacidifions ensuite le mélange par au moins 24 H^+ en présence d'un mélange à 50 % eau alcool éthylique.

A 150 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200 nous ajoutons 24 ml de NaOH N. Nous attendons environs 20 minutes afin que la décomposition soit totale. Nous ajoutons ensuite le mélange suivant : 30 ml de H_2SO_4 N + 204 ml d'alcool éthylique. Le volume final est de 408 ml. Le titre de l'acide β 12 molybdosilicique est égal à :

$$\frac{\text{M}}{200} \times \frac{150}{408} = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ M. La solution est stockée en flacon plastique.}$$

b) Réduction par les ions Fe^{2+} en présence de Y^{4-} (fig. 5).

La cellule contient :

40 ml d'acide β $1,83 \cdot 10^{-3}$ M.

30 ml d'alcool éthylique.

10 ml de NaCl 3M.

20 ml YH_2^{2-} M/10.

Nous amenons à 200 ml avec un mélange à 50 % eau alcool éthylique.

Différence de potentiel appliquée : 50 mV. Sensibilité : 5 micro-ampères pour 100 graduations.

Titre de Fe^{2+} : 0,0402 N

Nml Fe^{2+}	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	2,85	75,5	4,75	101	7,20	17,5
0,25	19	3,00	72	5,00	53,5 (S=10)	7,25	13
0,50	35	3,10	69	5,25	60,5	7,30	8
0,75	48,5	3,25	65	5,50	61,5	7,40	10
1,00	60	3,40	60,5	5,75	61,7	7,50	12
1,25	69	3,50	57	6,00	61,2	7,60	13,7
1,50	75	3,65	60	6,25	54	7,75	16
1,75	78	3,75	66	6,50	49,7	7,90	17,5
2,00	81	3,85	71,5	6,75	41,5	8,15	20
2,25	82	4,00	78,5	6,85	36	8,40	21,7
2,50	81	4,25	87	7,00	29		
2,75	78	4,50	95	7,10	24		

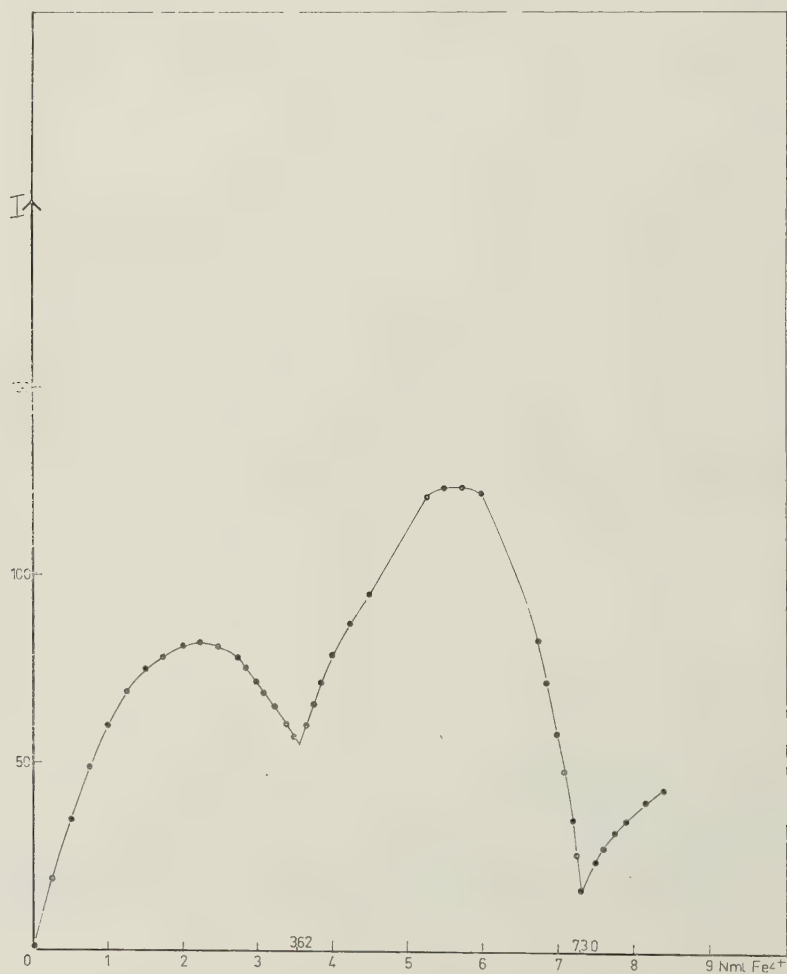


FIG. 5. — Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique par $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$

Le premier point d'équivalence correspond à 3,62 ml de Fe^{2+} soit 1,99 F par mole.

Le deuxième point d'équivalence correspond à 7,30 ml de Fe^{2+} soit 4,00 F par mole.

c) *Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique par TiCl_3 (fig. 6).*

La cellule contient :

40 ml d'acide β $1,83 \cdot 10^{-3}$ M

80 ml d'alcool éthylique

40 ml HCl N.

10 ml NaCl 3 M

30 ml eau distillée.

Différence de potentiel appliquée : 50 mV

Sensibilité : 5 microampères pour 100 graduations.

Titre de TiCl_3 : 0,054 N.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	2,80	43	5,40	18	7,70	66
0,50	35	3,00	47	5,60	5	8,00	56
1,00	50	3,20	52	5,80	14	8,10	43
1,50	56	3,50	57	6,00	23	8,30	43
2,00	53,5	4,00	62	6,20	32	8,50	46
2,20	50	4,50	62	6,50	44	8,70	49
2,50	43	5,00	53	7,00	63	9,00	52
2,70	40	5,20	38	7,50	69		

Le premier point de rebroussement correspond à 2,70 ml soit 1,99 F.

Le deuxième point de rebroussement correspond à 5,55 ml soit 4,10 F.

Le troisième point de rebroussement correspond à 8,10 ml soit 5,98 F.

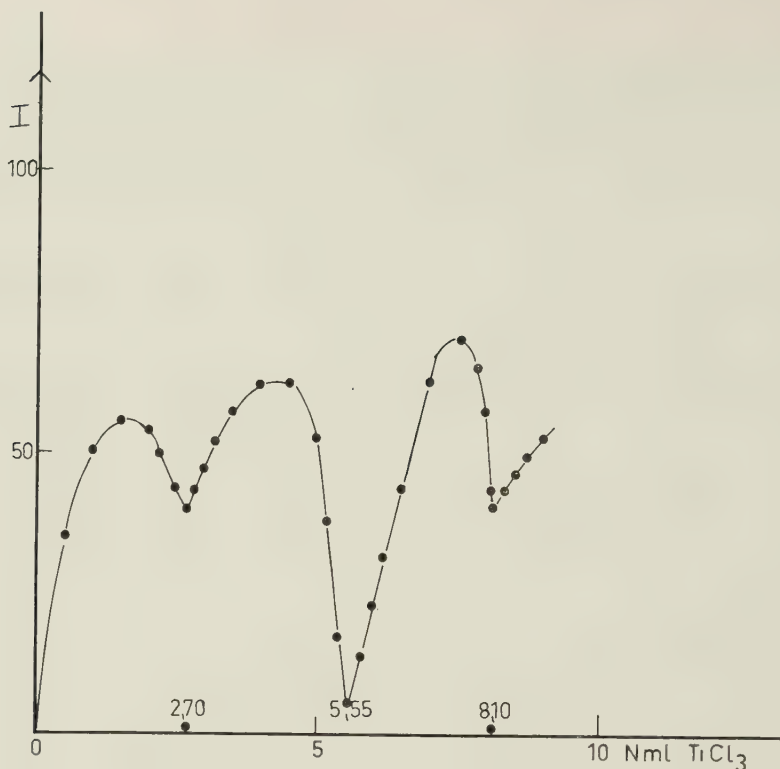


FIG. 6. — Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique par TiCl_3

d) Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique par SnCl_2 (fig. 7).

La cellule contient :

50 ml d'acide β $1,83 \cdot 10^{-3}$
 75 ml d'alcool éthylique
 10 ml NaCl 3M
 25 ml d'eau distillée
 40 ml HCl N.

Différence de potentiel appliquée : 50 mV

Sensibilité : 5 microampères pour 100 gradations.

Titre de SnCl_2 : 0,0490 N.

Nml SnCl_2	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	7,5	2,25	51,3	4,50	57,7	6,75	41
0,25	10,5	2,50	50,7	4,75	62,5	7,00	29
0,50	28	2,75	49,9	5,00	67,2	7,25	18,5
0,75	36,5	3,00	48,5	5,25	67,9	7,50	21
1,00	42	3,25	47,2	5,50	67,8	7,75	38
1,25	46	3,50	45,6	5,75	65	8,00	44,1
1,50	48,7	3,75	45,4	6,00	63	8,25	49,5
1,75	50,3	4,00	47,8	6,25	58,9	8,50	51
2,00	51,1	4,25	51,9	6,50	51,5	10,00	62

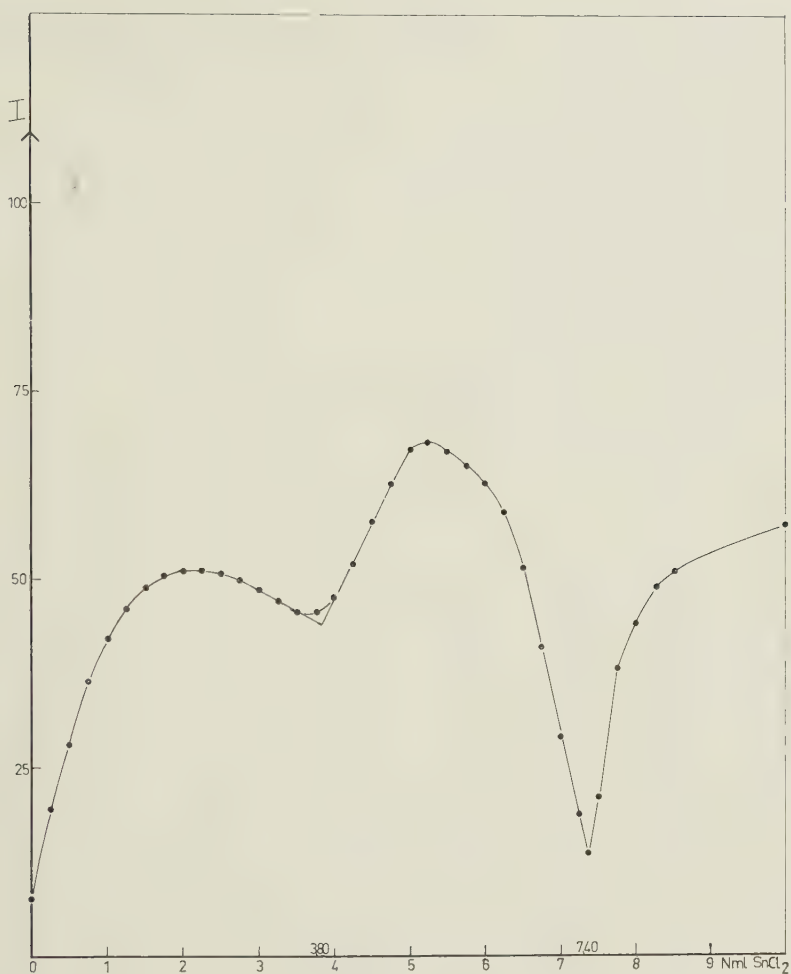


FIG. 7. — Réduction ampérométrique de l'acide β 12 molybdosilicique par SnCl_2

A partir de 8,00 ml les intensités sont longues à se stabiliser.

Le premier point de rebroussement correspond à 3,80 ml de SnCl_2 soit 2,04 F.

Le deuxième point de rebroussement correspond à 7,40 ml de SnCl_2 soit 3,97 F.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec l'acide α on s'aperçoit qu'ils sont différents. En effet l'acide β possède un stade de réduction à 2 F. inexistant pour l'acide α .

C. — Réduction par TiCl_3 d'un mélange des acides α et β 12 molybdosiliciques (fig. 8).

La cellule contient :

40 ml d'acide β 1,67.10⁻³ M.
 10 ml d'acide α M/200.
 40 ml HCl N.
 10 ml NaCl 3M.
 20 ml eau distillée.
 80 ml alcool éthylique.

Différence de potentiel appliquée : 50 mV.

Sensibilité : 5 microampères pour 100 graduations.

Titre de TiCl_3 : 0,0420 N.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	6,5	4,50	44	9,00	14	13,50	52,9
0,25	40	4,75	45	9,25	16,5	13,75	56
0,50	42,5	5,00	45,3	9,50	19	14,00	61,5
0,75	43,5	5,25	45,3	9,75	20,8	14,25	67,5
1,00	44	5,50	44,9	10,00	21,5	14,50	71,5
1,25	43,5	5,75	43,5	10,25	20,9	14,75	73
1,50	42	6,00	42	10,50	19	15,00	73,9
1,75	40,6	6,25	39,5	10,75	16	15,25	73,9
2,00	39	6,50	36,5	11,00	13	15,50	72,5
2,25	37,1	6,75	33	11,25	10	15,75	69,5
2,50	35,6	7,00	30,3	11,50	12	16,00	66
2,75	34	7,25	27,2	11,75	24	16,25	60,8
3,00	33,5	7,50	24,5	12,00	33	16,50	55
3,25	34	7,75	22	12,25	44,6	16,75	46,9
3,50	36,2	8,00	19,5	12,50	53,5	17,00	49
3,75	38,5	8,25	17	12,75	58	17,25	57
4,00	40,5	8,50	15	13,00	58,2	17,50	63
4,25	42,4	8,75	13,6	13,25	55,5		

Le premier point de rebroussement correspond à 3,10 ml soit à 1,95 F. par mole d'acide β

Le deuxième point de rebroussement correspond à 8,80 ml soit à 4 F. par mole d'acide β et à 2,04 F. par mole d'acide α

Le troisième point de rebroussement correspond à 11,40 ml soit à 4,23 F. par mole d'acide α

Le quatrième point de rebroussement correspond à 13,60 ml soit à 6,08 F. par mole d'acide α

Le cinquième point de rebroussement correspond à 16,85 ml soit à 6,04 F. par mole d'acide β

Cet ordre de réduction concorde avec l'ordre des potentiels rédox tirés des courbes polarographiques de MASSART (8, 9).

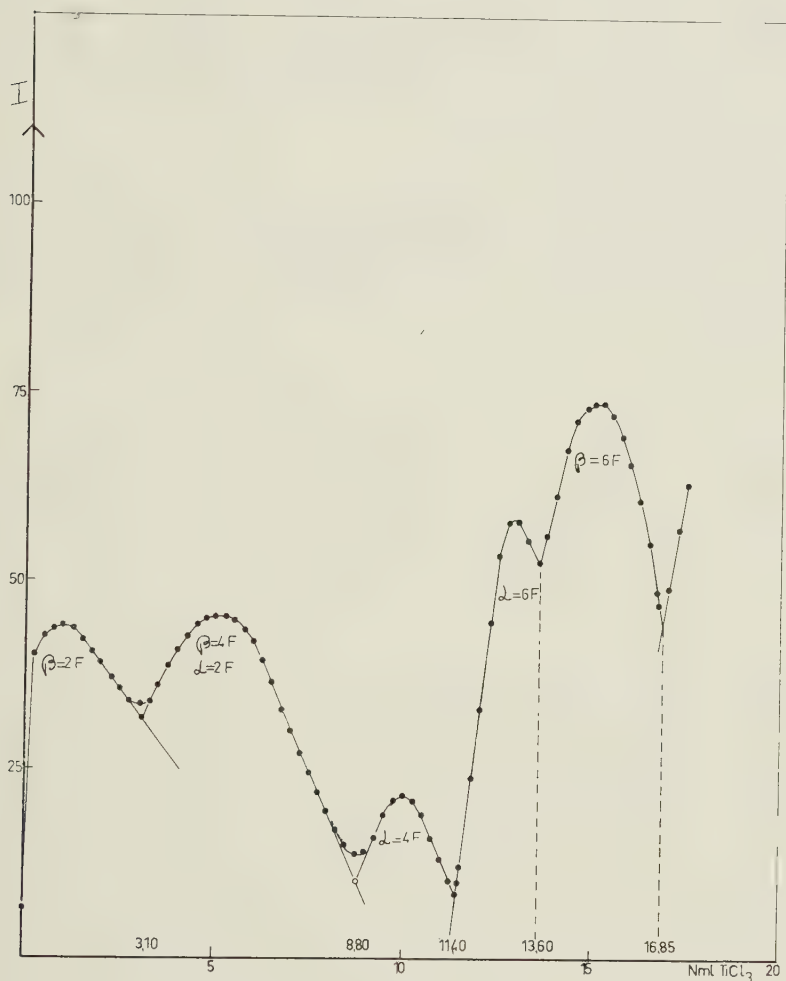


FIG. 8. — Réduction ampérométrique des acides α et β 12 molybdosiliciques par TiCl_3

Conclusion

Les résultats obtenus par la méthode ampérométrique confirment donc les résultats potentiométriques antérieurs. Les différents stades de réduction sont indiqués sur les courbes par des points de rebroussement très marqués. Pour les acides α et β les résultats sont précis, par contre pour le mélange des acides α et β la précision est nettement plus mauvaise par suite du grand nombre de points de rebroussement.

La précision et la sensibilité de cette méthode méritent d'être exploitées à des fins analytiques. Ainsi avons-nous pensé au dosage de la silice sous forme d'acide 12 molybdosilicique. Nous reviendrons sur cette question après avoir abordé l'aspect théorique des courbes obtenues.

III. — THEORIE DES COURBES

A. — Bref rappel de la théorie de Charlot et Gauguin (14).

Soit $OX_1 + Red_2 \longleftrightarrow OX_2 + Red_1$ la réaction d'oxydo-réduction considérée. Plaçons-nous à un instant quelconque de la réaction. En admettant que les systèmes rédox sont actifs à l'électrode de platine et possèdent des vagues polarographiques, nous pouvons écrire :

A l'anode :

$$E_A = E^{1/2} + \frac{RT}{anF} \text{Log} \frac{I_A}{I_d - I_A}$$

A la cathode :

$$E_C = E'^{1/2} + \frac{RT}{bnF} \text{Log} \frac{I'_d - I_C}{I_C}$$

$E^{1/2}$ et $E'^{1/2}$ sont les potentiels des demi-vagues anodique et cathodique.

E_A et E_C sont respectivement les potentiels anodique et cathodique.

n : nombre de faradays.

I_d et I'_d : densités de courant limite de diffusion du réducteur (Bleu) et de l'oxydant (hétéropolyacide).

I_A et I_C : densités de courant anodique et cathodique.

a et b : coefficients de transfert.

Dans les conditions d'électrolyse sous tension constante (en négligeant la chute ohmique) on a :

$$\Delta V = E_A - E_C \text{ et } S_A \times I_A = - S_C \times I_C$$

S_A et S_C sont respectivement les surfaces actives de l'anode et de la cathode.

d'où

$$E_A - E_C = \Delta V = E^{1/2} - E'^{1/2} + \frac{RT}{anF} \text{Log} \frac{I_A}{I_d - I_A} - \frac{RT}{bnF} \text{Log} \frac{I'_d - I_C}{I_C}$$

Dans le cas où $a = b$

$$\Delta V = \Delta E_{1/2} + \frac{RT}{anF} \text{Log} \frac{I_A \times I_c}{(I_d - I_A)(I'_d - I_c)} =$$

$$\Delta E_{1/2} + \frac{RT}{anF} \text{Log} \frac{-I_A^2}{(I_d - I_A)(I'_d \frac{S_c}{S_A} + I_A)}$$

Soit x l'avancement de la réaction :

$$I'_d = I'_d o (1-x)$$

$$I_d = I_d o x$$

dans le cas présent $I_d o = -I'_d o$

$$\text{soit } \text{Log} \frac{-I_A^2}{(I_d o x - I_A)(I_d o (x-1) \frac{S_c}{S_A} + I_A)} = \frac{anF}{RT} (\Delta V - \Delta E_{1/2})$$

La courbe qui représente $I_A = f(x)$ a l'allure suivante (fig. 9) :

au point d'équivalence $I_A = 0$

au delà de ce point la courbe se poursuit s'il existe plusieurs stades de réduction. C'est le cas de l'acide 12 molybdosilicique.

L'influence de la chute ohmique se traduit par une diminution du maximum B : la courbe s'aplatit donc au fur et à mesure que la chute ohmique augmente.

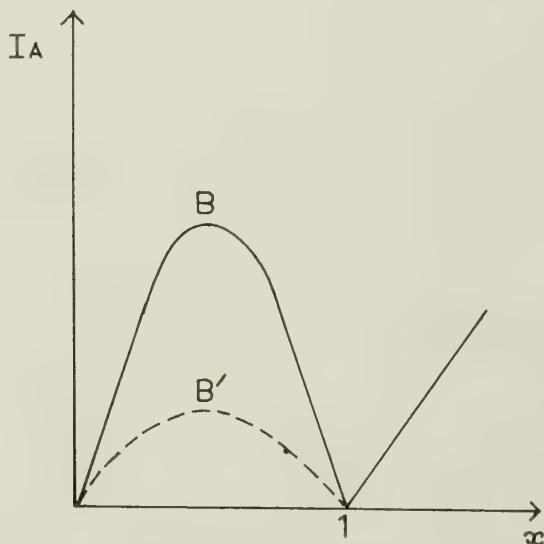


FIG. 9. — Courbe ampérométrique selon la théorie de CHARLOT et GAUGUIN

B. — Comparaison des courbes expérimentales et de la courbe théorique définie par Charlot et Gauguin.

1) Elles présentent toutes deux la même allure générale : forme parabolique.

2) Mais elles présentent une différence très grande : la valeur du minimum d'intensité au point d'équivalence qui est nulle sur la courbe théorique est loin de l'être sur toutes les courbes expérimentales. Cette valeur résiduelle ne correspond pas au courant de fond qui est très faible puisque toutes les courbes expérimentales partent d'une intensité nulle ou presque pour $x = 0$.

Il est donc nécessaire pour expliquer ce phénomène de vérifier, dans les conditions présentes, l'existence de courbes polarographiques avec des courants limites bien définis pour l'acide 12 molybdosilicique et ses produits bleus de réduction.

C. — Polarographie de l'acide β 12 molybdosilicique et de ses produits de réduction.

Etant donné l'intérêt pratique que nous tirerons de la réduction de l'acide 12 molybdosilicique par Fe^{2+} en présence de Y^{4-} , nous allons réaliser la polarographie de cet acide α et de ses bleus dérivés de Fe^{2+} .

1) *Polarographie pour des concentrations faibles, concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} M.*

L'électrode indicatrice est intentionnellement une des deux électrodes utilisées précédemment. Elle a pour surface $0,62 \text{ cm}^2$. Les potentiels de cette électrode sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé de grande capacité.

Le support de la solution est composé comme précédemment de :
50 ml de tampon pH 2,5
10 ml de NaCl 3M.
20 ml YH_2^{2-} M/5
+ eau distillée pour amener le volume total à 200 ml.

L'électrode de platine est fixe ; nous agitions la solution avec un agitateur magnétique et avec le dégagement d'azote.

Nous partons d'acide α 12 molybdosilicique et nous produisons des bleus de réduction en ajoutant progressivement les ions Fe^{2+} .

De ce même fait la concentration en hétéropolyacide diminue progressivement. Nous pouvons ainsi tracer les courbes polarographiques pour différentes concentrations. Comme la réaction d'oxydoréduction produit des ions Fe^{3+} nous avons commencé par tracer la courbe Polarographique des ions Fe^{3+} en présence du support précédent.

a) *Polarographie des ions Fe^{3+}* (fig. 10, courbe 1).

Sensibilité : 50 microampères pour 100 graduations.

Résistance de la cellule mesurée au ohmètre : 600 ohms.

Sur le tableau de résultats nous portons :

V : différence de potentiel mesurée sur le voltmètre.

I : intensité du courant lue sur le microampèremètre exprimée en graduations.

RI : chute ohmique en mV.

Pour la sensibilité 50 RI = 0,6 n

100 RI = 0,9 n

avec n nombre de graduations.

E : potentiel réel de l'électrode indicatrice rapportée à l'électrode de référence = V — RI.

I corrigé = I mesuré — I support.

Nous comptons positivement les courants anodiques et négativement les courants cathodiques. S représente la sensibilité utilisée.

Polarographie du support :

VmV/ECS	I (S=50)	VmV	I (S=50)
+ 350	4	0	0
+ 300	4	— 50	— 1,7
+ 250	3,5	—100	— 3
+ 200	3	—150	— 4,5
+ 150	2,5	—200	— 8
+ 100	2	—250	—13
+ 50	0,5		

Polarographie du support + 4ml de Fe^{3+} M/20 (fig. 10, courbe 1).

VmV	I (S=50)	RI mV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 230	— 94	— 56	— 174	— 83
— 200	— 77	— 46	— 154	— 69
— 150	— 46	— 28	— 122	— 41
— 100	— 22	— 13	— 87	— 18
— 50	— 9	— 5	— 45	— 6
— 0	— 3	— 2	+ 2	— 3
+ 50	— 1	0	+ 50	— 1,5
+ 100	0	0	+ 100	0

La vague polarographique des ions Fe^{3+} ne se manifeste donc que pour des potentiels négatifs par rapport à l'électrode de référence.

b) *Polarographie pour 3 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200*
(fig. 10, courbe 2).

Titre de Fe^{2+} : 0,0480 N. Le point d'équivalence à 2 F. correspond à 0,62 ml de Fe^{2+} .

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 30	—100	— 60	+ 90	—100
+ 40	— 98,9	— 59,5	+ 99,5	— 99,5
+ 50	— 98,5	— 59,2	+ 109	— 99
+ 60	— 98	— 59	+ 119	— 98,5
+ 70	— 96,5	— 58	+ 128	— 97
+ 80	— 93,5	— 56	+ 136	— 95
+ 90	— 88	— 53	+ 143	— 90
+ 100	— 83	— 50	+ 150	— 85
+ 110	— 78	— 47	+ 157	— 80
+ 120	— 72,5	— 44	+ 164	— 74,5
+ 130	— 66	— 40	+ 170	— 68
+ 140	— 59	— 36	+ 176	— 61
+ 150	— 53	— 32	+ 182	— 55,5
+ 160	— 47,3	— 28	+ 188	— 49,8
+ 170	— 41,4	— 25	+ 195	— 44
+ 180	— 34,5	— 21	+ 201	— 37
+ 190	— 28,5	— 17	+ 207	— 31,5
+ 200	— 23,5	— 14	+ 214	— 26,5
+ 210	— 18,5	— 11	+ 221	— 21,5
+ 220	— 13,5	— 8	+ 228	— 16,5
+ 230	— 9,5	— 6	+ 236	— 12,5
+ 240	— 6,5	— 4	+ 244	— 9,8
+ 250	— 3,5	— 2	+ 252	— 7
+ 260	0	0	+ 260	— 3,5

Polarographie pour 0,15 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste alors dans la solution 2,27 ml d'acide α M/200 et 0,73 ml de bleu 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 3).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
0	— 83,5	— 50	+ 50	— 83,5
+ 20	— 78,2	— 47	+ 67	— 78,5
+ 40	— 74	— 44	+ 84	— 74,5
+ 50	— 72	— 43	+ 93	— 72,5
+ 60	— 71,3	— 43	+ 103	— 72
+ 70	— 70,9	— 42,5	+ 112,5	— 72
+ 80	— 67,9	— 41	+ 121	— 69
+ 90	— 65	— 39	+ 129	— 66
+ 100	— 62	— 37	+ 137	— 63
+ 110	— 58,5	— 35	+ 145	— 59,5
+ 120	— 53,5	— 32	+ 152	— 55
+ 130	— 47,5	— 38,5	+ 158,5	— 49,5
+ 140	— 41,7	— 25	+ 165	— 43,5
+ 150	— 37,2	— 22	+ 172	— 39
+ 160	— 32	— 19	+ 179	— 34
+ 170	— 26,4	— 16	+ 186	— 28,6
+ 180	— 21,4	— 13	+ 193	— 24
+ 190	— 15,2	— 9	+ 199	— 18
+ 200	— 9,5	— 6	+ 206	— 12,5
+ 210	— 4,2	— 2,5	+ 212,5	— 7
+ 220	0	0	+ 220	— 3
+ 230	+ 6,5	+ 4	+ 226	+ 3,5
+ 240	+ 10	+ 6	+ 234	+ 7
+ 250	+ 13,2	+ 8	+ 242	+ 10
+ 260	+ 17,5	+ 10,5	+ 249,5	+ 14,5
+ 270	+ 19,7	+ 12	+ 258	+ 16,7
+ 280	+ 21,3	+ 13	+ 267	+ 18,3
+ 290	+ 22,6	+ 13,5	+ 276,5	+ 19
+ 300	+ 23,5	+ 14	+ 286	+ 19,5
+ 310	+ 24,9	+ 15	+ 295	+ 21
+ 320	+ 25,5	+ 15,3	+ 304,7	+ 21,5
+ 350	+ 27	+ 16	+ 334	+ 23
+ 400	+ 28,5	+ 17	+ 383	+ 24,5

Polarographie pour 0,30 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 1,55 ml d'acide α restant M/200 et 1,45 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 4).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 50	— 97,5	— 58,5	+ 8,5	— 95
— 40	— 90	— 54	+ 14	— 89
— 30	— 81,5	— 49	+ 19	— 80,5
— 20	— 72,5	— 43,5	+ 23,5	— 72
0	— 60,5	— 36,5	+ 36,5	— 60,5
+ 20	— 50	— 30	+ 50	— 50
+ 30	— 49	— 29,4	+ 59,4	— 49,5
+ 40	— 47,5	— 28,5	+ 68,5	— 48
+ 50	— 46,5	— 28	+ 78	— 47
+ 60	— 45	— 27	+ 87	— 45,7
+ 70	— 43,7	— 26	+ 96	— 44
+ 80	— 42,7	— 25,5	+ 105,5	— 44
+ 90	— 41,2	— 25	+ 115	— 43
+ 100	— 38,8	— 23	+ 123	— 41
+ 110	— 36	— 21,5	+ 131,5	— 38,5
+ 120	— 31,6	— 19	+ 139	— 34
+ 130	— 27,5	— 16,5	+ 146,5	— 30
+ 140	— 23,5	— 14	+ 154	— 26
+ 150	— 19,3	— 12	+ 162	— 22
+ 160	— 15	— 9	+ 169	— 17,5
+ 170	— 9,7	— 6	+ 176	— 12
+ 180	— 3,5	— 2	+ 182	— 6
+ 190	+ 4,5	+ 3	+ 187	+ 1,5
+ 200	+ 10	+ 6	+ 194	+ 7
+ 210	+ 15,5	+ 9	+ 201	+ 12,5
+ 220	+ 20,4	+ 12	+ 208	+ 17,4
+ 230	+ 26,5	+ 16	+ 214	+ 23
+ 240	+ 30	+ 18	+ 222	+ 27
+ 250	+ 34	+ 20,5	+ 229,5	+ 30,5
+ 260	+ 37	+ 22	+ 238	+ 33,5
+ 270	+ 39	+ 23,5	+ 246,5	+ 35,5
+ 280	+ 40	+ 24	+ 256	+ 36,5
+ 290	+ 42,2	+ 25	+ 265	+ 38,2
+ 300	+ 43	+ 26	+ 274	+ 39
+ 320	+ 44	+ 26,5	+ 293,5	+ 40
+ 340	+ 45,5	+ 27,5	+ 312,5	+ 41,5
+ 360	+ 46,2	+ 28	+ 332	+ 42
+ 380	+ 46,5	+ 29	+ 351	+ 42,5

Polarographie pour 0,60 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 0,10 ml d'acide α M/200 et 2,90 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 5).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 140	—	—	—	—
— 130	—100,5	— 60	— 70	— 96,5
— 120	—100	— 60	— 60	— 96
— 100	— 98	— 59	— 41	— 95
— 90	— 96,5	— 58	— 32	— 93,5
— 80	— 92,5	— 55,5	— 24,5	— 89,5
— 70	— 87,5	— 52,5	— 17,5	— 86
— 60	— 82	— 49	— 11	— 80
— 50	— 76,5	— 46	— 4	— 74,5
— 40	— 70	— 42	+ 2	— 68,5
— 30	— 60	— 36	+ 6	— 58,5
— 20	— 51,5	— 31	+ 11	— 50,5
0	— 34	— 20,4	+ 20,4	— 34
+ 20	— 18,5	— 11	+ 31	— 18,7
+ 30	— 13,5	— 8	+ 38	— 14
+ 40	— 8,5	— 5	+ 45	— 9
+ 50	— 6,2	— 4	+ 54	— 6,7
+ 60	— 4,2	— 2,4	+ 62,4	— 4,7
+ 70	— 3	— 2	+ 72	— 4
+ 80	— 2,5	— 1,5	+ 81,5	— 3,5
+ 90	— 1	— 0,5	+ 90,5	— 2,5
+ 100	+ 2	+ 1	+ 99	0
+ 110	+ 4	+ 2,4	+ 107,6	+ 2
+ 120	+ 6	+ 3,6	+ 116,4	+ 4
+ 130	+ 8,5	+ 5	+ 125	+ 6,5
+ 140	+ 11,5	+ 7	+ 133	+ 9,5
+ 150	+ 15,5	+ 9,3	+ 141	+ 13
+ 160	+ 19	+ 11,4	+ 152,6	+ 16,5
+ 180	+ 28	+ 17	+ 163	+ 25,5
+ 200	+ 38,8	+ 23	+ 177	+ 36
+ 220	+ 50	+ 30	+ 190	+ 47
+ 240	+ 61	+ 36,5	+ 203,5	+ 58
+ 260	+ 70	+ 42	+ 218	+ 66,5
+ 280	+ 76	+ 45,5	+ 234,5	+ 72,5
+ 300	+ 82	+ 49	+ 251	+ 78,5
+ 320	+ 86	+ 52	+ 268	+ 82
+ 340	+ 90	+ 54	+ 286	+ 86
+ 360	+ 90,5	+ 54	+ 306	+ 86,5
+ 380	+ 92	+ 55	+ 325	+ 88

Polarographie pour 0,77 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 0,72 ml de Bleu à 4 F. M/200 et 2,28 ml de Bleu à 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 6).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 140	— 98	— 59	— 81	— 93,5
— 130	— 93	— 57	— 73	— 89
— 120	— 88	— 53	— 67	— 85
— 110	— 83,6	— 50	— 60	— 80,5
— 100	— 79,6	— 48	— 52	— 77
— 90	— 76,8	— 46	— 44	— 74
— 80	— 73,7	— 44,5	— 35,5	— 71,5
— 70	— 70,8	— 42,5	— 27,5	— 69
— 60	— 67,5	— 40,5	— 19,5	— 66
— 50	— 63	— 38	— 12	— 61
— 40	— 55,5	— 34	— 6	— 54
— 30	— 47,5	— 28,5	— 1,5	— 46
— 20	— 39	— 23,5	— 3,5	— 38
0	— 21,5	— 13	— 13	— 21,5
+ 20	— 3	— 1,8	+ 22	— 3
+ 30	+ 6	+ 3,6	+ 26	+ 6
+ 40	+ 12,5	+ 7,5	+ 32,5	+ 12,5
+ 50	+ 16,3	+ 9,7	+ 40	+ 16
+ 60	+ 19	+ 11,4	+ 49	+ 18
+ 70	+ 21,2	+ 12,7	+ 57	+ 20
+ 80	+ 22,6	+ 13,6	+ 66	+ 21
+ 90	+ 23,6	+ 14,4	+ 76	+ 21,6
+ 100	+ 25,3	+ 15,3	+ 85	+ 23,3
+ 110	+ 26,7	+ 16	+ 94	+ 24,7
+ 120	+ 28,5	+ 17,3	+ 103	+ 26,5
+ 130	+ 30,5	+ 18,5	+ 112	+ 28,5
+ 140	+ 33	+ 19,8	+ 120	+ 30,5
+ 150	+ 36,2	+ 21,7	+ 128	+ 33,7
+ 160	+ 39,5	+ 23,7	+ 136	+ 37
+ 170	+ 43	+ 25,8	+ 144	+ 41,5
+ 180	+ 48	+ 28,8	+ 151	+ 45,5
+ 190	+ 53	+ 31,8	+ 158	+ 50,5
+ 200	+ 59	+ 35,4	+ 165	+ 56
+ 220	+ 70	+ 42	+ 178	+ 67
+ 240	+ 81	+ 48,6	+ 191	+ 78
+ 260	+ 91	+ 54,6	+ 205	+ 87,5
	(S=100)			(S=100)
+ 280	+ 51	+ 46	+ 234	+ 49,5
+ 300	+ 54	+ 48,5	+ 251,5	+ 52
+ 350	+ 56	+ 50,5	+ 299,5	+ 54
+ 370	+ 57	+ 51,3	+ 319	+ 55

Polarographie pour 0,95 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 1,40 ml de Bleu à 4 F. M/200 et 1,60 ml de Bleu à 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 7).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 160	— 98	— 59	— 101	— 93,5
— 150	— 90	— 54	— 96	— 85,5
— 140	— 83,5	— 50	— 90	— 79
— 130	— 77	— 46	— 84	— 72,5
— 120	— 72,5	— 43,5	— 76,5	— 69
— 110	— 68	— 41	— 69	— 64
— 100	— 63	— 38	— 62	— 59
— 90	— 59,5	— 36	— 54	— 56
— 80	— 56,5	— 34	— 46	— 54
— 70	— 53,5	— 32	— 38	— 51,5
— 60	— 49	— 29,5	— 30,5	— 47
— 50	— 46	— 27,5	— 22,5	— 44
— 40	— 40,9	— 24,5	— 15,5	— 39
— 30	— 33	— 20	— 10	— 32
— 20	— 25,5	— 16	— 4	— 25
0	— 9	— 5	+ 5	— 9
+ 20	+ 13,5	+ 8	+ 12	+ 13,5
+ 30	+ 21,5	+ 12,5	+ 17,5	+ 21,5
+ 40	+ 28,5	+ 17	+ 23	+ 28,5
+ 50	+ 33,5	+ 20	+ 30	+ 33
+ 60	+ 38,5	+ 23	+ 37	+ 38
+ 70	+ 42	+ 25	+ 45	+ 41
+ 80	+ 44	+ 26,5	+ 53,5	+ 43
+ 90	+ 46,5	+ 28	+ 62	+ 45
+ 100	+ 47,7	+ 28,5	+ 71,5	+ 45,7
+ 110	+ 49	+ 29	+ 81	+ 47
+ 120	+ 50,9	+ 30,5	+ 89,5	+ 49
+ 130	+ 52,7	+ 31,5	+ 98,5	+ 50,5
+ 140	+ 55,5	+ 33	+ 107	+ 53
+ 150	+ 58,5	+ 35	+ 115	+ 56
+ 160	+ 61	+ 36,5	+ 123,5	+ 58,5
+ 170	+ 63,5	+ 38	+ 132	+ 61
+ 180	+ 68,5	+ 41	+ 139	+ 65,5
+ 190	+ 72,8	+ 43,5	+ 146,5	+ 70
+ 200	+ 77,5	+ 46,5	+ 153,5	+ 74,5
+ 210	+ 82,5	+ 49	+ 161	+ 79
+ 220	+ 87,5	+ 52	+ 168	+ 84,5
+ 230	+ 92,5	+ 55,5	+ 174,5	+ 89,5
+ 240	+ 99	+ 59	+ 181	+ 96

Polarographie pour 1,10 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 2,33 ml de bleu à 4 F. M/200 et 0,67 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 10, courbe 8).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 170	— 98	— 59	— 111	— 93,5
— 160	— 90	— 54	— 106	— 85,5
— 150	— 82	— 48	— 102	— 77,5
— 140	— 74,8	— 45	— 95	— 70,5
— 130	— 67,5	— 40,5	— 89,5	— 63
— 120	— 61,6	— 37	— 83	— 58
— 110	— 55,3	— 33	— 77	— 52,5
— 100	— 50,5	— 30	— 70	— 47,5
— 90	— 45	— 27	— 63	— 42
— 80	— 41,2	— 24,5	— 55,5	— 38,5
— 70	— 37,7	— 22,5	— 47,5	— 35
— 60	— 35,2	— 21	— 39	— 33
— 50	— 31,7	— 19	— 31	— 30
— 40	— 26,9	— 16	— 24	— 25,5
— 30	— 20,6	— 12	— 18	— 19,5
— 20	— 15	— 9	— 11	— 15
0	+ 4	+ 2	— 2	— 4
+ 20	+ 22,5	+ 13,5	+ 6,5	+ 22,5
+ 30	+ 30	+ 18	+ 12	+ 29,5
+ 40	+ 39,5	+ 24	+ 16	+ 39
+ 50	+ 46,8	+ 28	+ 22	+ 46,3
+ 60	+ 51,5	+ 31	+ 29	+ 51
+ 70	+ 55	+ 33	+ 37	+ 54
+ 80	+ 59,5	+ 36	+ 44	+ 58
+ 90	+ 63	+ 38	+ 52	+ 61
+ 100	+ 65	+ 39	+ 61	+ 63
+ 110	+ 67	+ 40	+ 70	+ 65
+ 120	+ 68,5	+ 41	+ 79	+ 66,5
+ 130	+ 70,3	+ 42	+ 88	+ 68
+ 140	+ 72,5	+ 43,5	+ 96,5	+ 70
+ 150	+ 73,7	+ 44	+ 106	+ 71
+ 160	+ 76,5	+ 46	+ 114	+ 74
+ 170	+ 79,5	+ 48	+ 122	+ 77
+ 180	+ 83,5	+ 50	+ 130	+ 80,5
+ 190	+ 88	+ 53	+ 137	+ 85
+ 200	+ 94	+ 56,5	+ 143,5	+ 91
+ 210	+ 100	+ 60	+ 150	+ 97

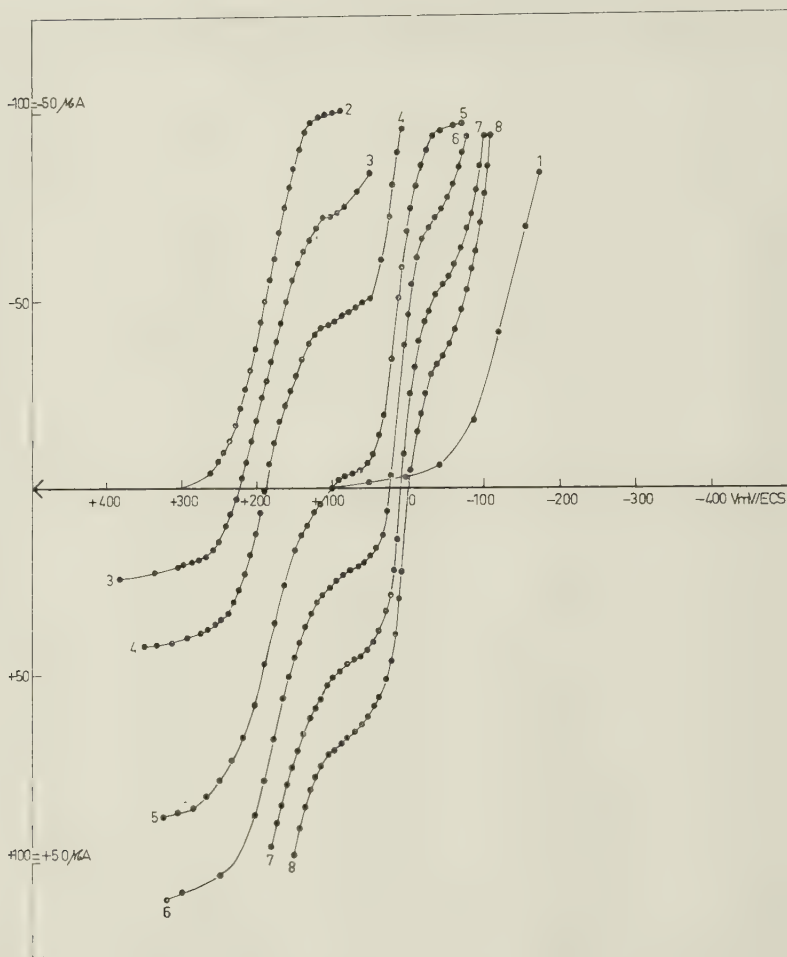


FIG. 10. — Polarographie pour des concentrations $10^{-5} \leq C \leq 10^{-4}$ M en acide α 12 molybdosilicique.

On peut conclure qu'en milieu dilué (concentration de 10^{-4} à 10^{-5} M) il existe des vagues polarographiques bien définies pour l'acide α 12 molybdosilicique et ses produits de réduction à 2 et 4 F. On constate d'autre part que la vague polarographique de réduction des ions Fe^{3+} n'interfère pas avec les vagues précédentes. Dans ces conditions la courbe ampérométrique expérimentale devrait coïncider avec la courbe théorique. Il est donc nécessaire d'effectuer ces mêmes courbes polarographiques pour des concentrations plus grandes voisines de celles utilisées en ampérométrie.

2) *Polarographie de l'acide α 12 molybdosilicique et de ses produits de réduction pour une concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} M.*

La cellule contient le support habituel et 20 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200.

Titre de la solution Fe^{2+} : 0,0480 N.

Le point d'équivalence à 2 F. correspond à 4,16 ml de Fe^{2+} .

Polarographie de l'acide seul (fig. 11, courbe 1).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 180	—100	— 60	— 240	—103
+ 200	— 76,3	— 46	+ 246	— 79
+ 250	— 29,5	— 18	+ 268	— 33
+ 300	— 7	— 4	+ 304	— 11
+ 330	0	0	+ 330	— 4
+ 350	+ 4	+ 2	+ 348	0
+ 400	+ 4	+ 2	+ 398	0

Polarographie pour 0,25 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 18,8 ml d'acide M/200 et 1,20 ml de bleu à 2 F.M/200 (fig. 11, courbe 2).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 168	—100	— 60	+ 228	—102,5
+ 200	— 61	— 37	+ 237	— 64
+ 250	— 7	— 4	+ 254	— 10,5
+ 255	— 0	0	+ 255	— 3,5
+ 270	+ 12,5	+ 7,5	+ 262,5	+ 9
+ 300	+ 27	+ 16	+ 284	+ 23
+ 350	+ 39	+ 23	+ 327	+ 35
+ 400	+ 40,7	+ 24	+ 376	+ 36,7
+ 450	+ 40,9	+ 24	+ 426	+ 36,9
+ 500	+ 41	+ 24	+ 476	+ 37
+ 550	+ 41,5	+ 24	+ 526	+ 37,5

Polarographie pour 0,50 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 17,60 ml d'acide M/200 et 2,40 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 3).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 170	— 88,5	— 53	+ 223	— 91,5
+ 200	— 45,5	— 27	+ 227	— 48,5
+ 220	— 21	— 13	+ 233	— 24
+ 230	— 9	— 5,5	+ 235,5	— 12
+ 237	0	0	+ 237	— 3,5
+ 250	+ 16	+ 10	+ 240	+ 12,5
+ 300	+ 55,5	+ 33	+ 267	+ 51,5
+ 350	+ 72,5	+ 44	+ 306	+ 68,5
+ 400	+ 77,3	+ 46	+ 354	+ 73,3
+ 450	+ 78	+ 47	+ 403	+ 74
+ 500	+ 78	+ 47	+ 453	+ 74

Polarographie pour 0,80 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 16,20 ml d'acide M/200 et 3,80 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 4).

VmV	I (S=100)	RImV	EmV	I (S=100) Corrigé
+ 130	— 90	— 81	+ 211	— 91
+ 190	— 32,5	— 29	+ 219	— 34
+ 218	— 5	— 4,5	+ 222,5	— 6,5
+ 224	0	0	+ 224	— 1,5
+ 250	+ 22,5	+ 20	+ 230	+ 20,5
+ 300	+ 48	+ 43	+ 257	+ 46
+ 350	+ 60	+ 54	+ 296	+ 58
+ 400	+ 61	+ 55	+ 345	+ 59
+ 450	+ 63,5	+ 57	+ 393	+ 61,5
+ 500	+ 63	+ 57	+ 443	+ 61

Polarographie pour 1,00 ml de Fe^{2+} ajouté. Il reste dans la solution 15,20 ml d'acide M/200 et 4,80 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 5).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 150	— 90	— 54	+ 204	— 92,5
+ 200	— 17,5	— 10,5	+ 210,5	— 20,5
+ 212	0	0	+ 212	— 3
	(S=100)			(S=100)
+ 250	+ 33,5	+ 30	+ 220	+ 32
+ 300	+ 62	+ 56	+ 244	+ 60
+ 350	+ 76,5	+ 69	+ 281	+ 74,5
+ 400	+ 79,5	+ 71,5	+ 328,5	+ 77,5
+ 450	+ 80	+ 72	+ 378	+ 78
+ 500	+ 81	+ 73	+ 427	+ 79
+ 550	+ 81	+ 73	+ 477	+ 79

Polarographie pour 2,00 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 10,40 ml d'acide M/200 et 9,60 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 6).

+ 130	— 77,5	— 46,5	+ 176,5	— 80
+ 150	— 53	— 32	+ 182	— 55,5
+ 170	— 25	— 15	+ 185	— 27,5
+ 188	0	0	+ 188	— 3
+ 203	+ 24	+ 14	+ 189	+ 21
+ 250	+ 98	+ 59	+ 191	+ 94,5

Polarographie pour 3,00 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 5,60 ml d'acide M/200 et 14,40 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 7).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 90	— 86	— 51	+ 141	— 88
+ 100	— 73,5	— 44	+ 144	— 74,5
+ 110	— 62,5	— 37	+ 147	— 64,5
+ 120	— 50,5	— 30	+ 150	— 52,5
+ 130	— 35,5	— 21	+ 151	— 37,5
+ 140	— 20,8	— 12	+ 152	— 23
+ 150	— 8	— 5	+ 155	— 10,5
+ 155	0	0	+ 155	— 2,5
+ 160	+ 4	+ 2	+ 158	+ 1,5
+ 170	+ 19	+ 11	+ 159	+ 16
+ 180	+ 35,5	+ 21	+ 159	+ 32,5
+ 190	+ 49	+ 29	+ 161	+ 46
+ 200	+ 65	+ 39	+ 161	+ 62
+ 220	+ 92	+ 55	+ 165	+ 89

Polarographie pour 3,50 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 5,00 ml d'acide M/200 et 15,00 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 8).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 20	— 85,5	— 51,5	+ 71,5	— 85,5
+ 30	— 83,5	— 50	+ 80	— 83,5
+ 40	— 76,5	— 46	+ 86	— 77
+ 50	— 72,5	— 43,5	+ 93,5	— 73,5
+ 60	— 68	— 41	+ 101	— 68,5
+ 70	— 62,5	— 37,5	+ 107,5	— 63,5
+ 80	— 56,5	— 34	+ 114	— 58
+ 90	— 48	— 29	+ 119	— 50
+ 100	— 39	— 23	+ 123	— 41
+ 110	— 28	— 17	+ 127	— 30
+ 120	— 18,5	— 11	+ 131	— 20,5
+ 130	— 6	— 4	+ 134	— 8
+ 150	+ 20	+ 12	+ 138	+ 17,5
+ 180	+ 57	+ 34	+ 146	+ 54,5
+ 200	+ 87	+ 52	+ 148	+ 84,5

Polarographie pour 3,80 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 1,75 ml d'acide M/200 et 18,25 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 9).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
0	— 85	— 51	+ 51	— 85
+ 20	— 62,5	— 37,5	+ 57,5	— 62,5
+ 30	— 55,5	— 33	+ 63	— 56
+ 40	— 46,5	— 28	+ 68	— 47
+ 50	— 40,5	— 24	+ 74	— 41
+ 60	— 35	— 21	+ 81	— 35,5
+ 70	— 30,5	— 18	+ 88	— 32
+ 80	— 26	— 15,5	+ 95,5	— 28
+ 90	— 19,5	— 12	+ 102	— 21,5
+ 100	— 12,5	— 7,5	+ 107,5	— 14,5
+ 110	— 4,5	— 3	+ 113	— 6,5
+ 114	0	0	+ 114	0
+ 130	+ 17	+ 10	+ 120	+ 15
+ 150	+ 38	+ 23	+ 127	+ 35,5
+ 180	+ 73	+ 44	+ 136	+ 70

Polarographie pour 4,00 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 0,70 ml d'acide M/200 et 19,30 ml de bleu à 2 F. M/200 (fig. 11, courbe 10).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	—	—	—	—
0	— 75	— 45	+ 45	— 75
+ 20	— 50	— 30	+ 50	— 50
+ 30	— 41	— 25	+ 55	— 41
+ 40	— 30,5	— 18	+ 58	— 31
+ 50	— 23	— 14	+ 64	— 23,5
+ 60	— 17	— 10	+ 70	— 17,5
+ 70	— 12	— 7	+ 77	— 13
+ 80	— 6	— 4	+ 84	— 8
+ 86	0	0	+ 86	2
+ 100	+ 8	+ 5	+ 95	+ 6
+ 120	+ 22,5	+ 13	+ 107	+ 20,5
+ 150	+ 50,5	+ 30	+ 120	+ 48
+ 180	+ 85	+ 51	+ 129	+ 82,5

Polarographie pour 4,20 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 19,81 ml de bleu à 2 F. M/200 et 0,19 ml de bleu à 4 F. M/200 (fig. 11, courbe 11).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	— 97	— 58	+ 38	— 97
0	— 67	— 40	+ 40	— 67
+ 20	— 40	— 24	+ 44	— 40
+ 30	— 27	— 16	+ 46	— 27
+ 40	— 15,5	— 9	+ 49	— 16
+ 50	— 4	— 2	+ 52	— 4,5
+ 60	+ 7	+ 4	+ 56	+ 7,5
+ 75	+ 14	+ 8	+ 67	+ 13
+ 80	+ 18,5	+ 11	+ 69	+ 17
+ 105	+ 31,5	+ 19	+ 86	+ 29,5
+ 120	+ 42	+ 25	+ 95	+ 40
+ 150	+ 66,5	+ 40	+ 110	+ 64
+ 180	+ 97	+ 58	+ 122	+ 94

Polarographie pour 4,40 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 18,80 ml de bleu à 2 F. M/200 et 1,20 ml de bleu à 4 F. M/200 (fig. 11, courbe 12).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	— 92	— 55	+ 35	— 91
0	— 60	— 36	+ 36	— 60
+ 20	— 30	— 18	+ 38	— 30
+ 30	— 18	— 11	+ 41	— 18
+ 40	— 4	— 2	+ 42	— 4,5
+ 50	+ 10	+ 6	+ 44	+ 9,5
+ 65	+ 25,5	+ 15	+ 50	+ 25
+ 80	+ 36,5	+ 22	+ 58	+ 36
+ 100	+ 50	+ 30	+ 70	+ 48
+ 120	+ 65	+ 39	+ 81	+ 63
+ 140	+ 79	+ 47	+ 93	+ 77
+ 155	+ 91	+ 55	+ 100	+ 89

Polarographie pour 4,60 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 17,89 ml de bleu à 2 F. M/100 et 2,11 ml de bleu à 4 F. M/200 (fig. 11, courbe 13).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	— 86,5	— 52	+ 32	— 86
0	— 53	— 32	+ 32	— 53
+ 20	— 23	— 14	+ 34	— 23
+ 30	— 11	— 7	+ 37	— 11
+ 45	+ 9	+ 6	+ 39	+ 8,5
+ 53	+ 20	+ 12	+ 41	+ 19,5
+ 60	+ 32	+ 19	+ 41	+ 31,5
+ 70	+ 40	+ 24	+ 46	+ 39
+ 80	+ 52	+ 31	+ 49	+ 51
+ 90	+ 61	+ 37	+ 53	+ 59
+ 100	+ 70	+ 42	+ 58	+ 68
+ 110	+ 76	+ 45	+ 65	+ 74
+ 130	+ 90	+ 54	+ 76	+ 88
+ 140	+ 94,5	+ 57	+ 83	+ 92
+ 150	+ 99	+ 60	+ 90	+ 97

Polarographie pour 4,80 ml de Fe^{2+} ajoutés. Il reste dans la solution 16,84 ml de bleu à 2 F. M/200 et 3,06 ml de bleu à 4 F. M/200 (fig. 11, courbe 14).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	— 85	— 51	+ 31	— 84,5
— 0	— 55	— 33	+ 33	— 55
+ 20	— 23	— 14	+ 34	— 23
+ 30	— 9,5	— 6	+ 36	— 9,5
+ 40	+ 7,5	+ 4	+ 36	+ 7,5
+ 50	+ 21,5	+ 13	+ 37	+ 21
+ 60	+ 31,5	+ 19	+ 41	+ 31
+ 70	+ 39	+ 23	+ 47	+ 38
+ 80	+ 50	+ 30	+ 50	+ 48
+ 90	+ 60	+ 36	+ 54	+ 58
+ 100	+ 67,5	+ 40,5	+ 59,5	+ 65,5
+ 120	+ 82,5	+ 49,5	+ 70,5	+ 80
+ 140	+ 99	+ 59,5	+ 80,5	+ 97

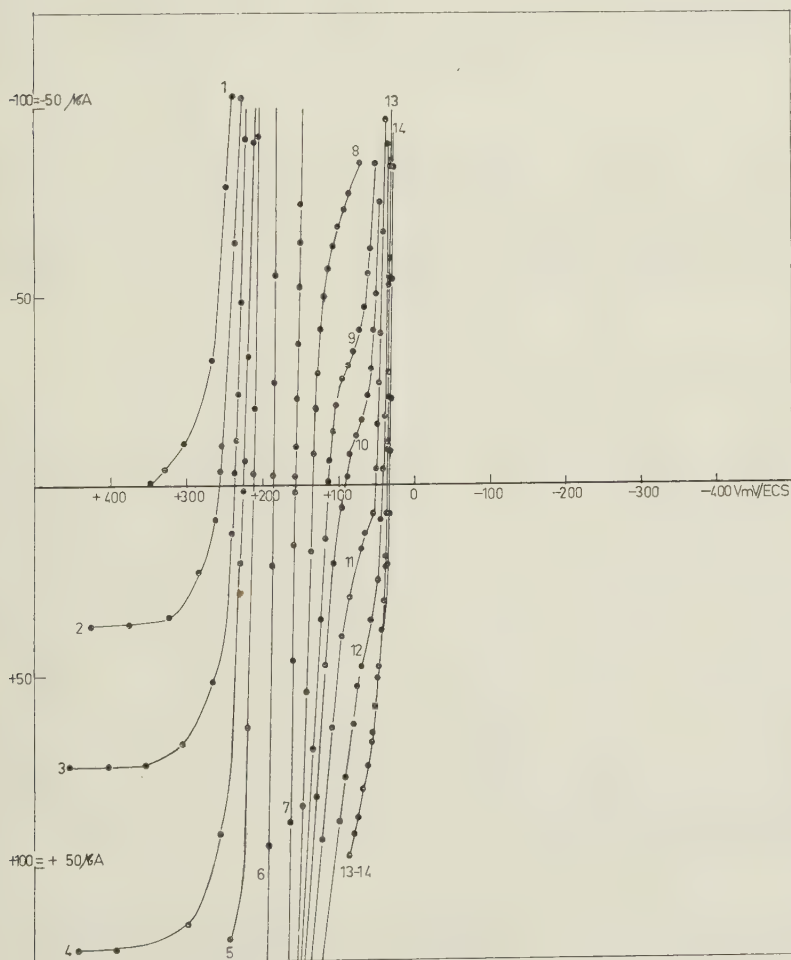


FIG. 11. — Polarographie pour des concentrations $10^{-4} \leq C \leq 10^{-3}$ en acide α 12 molybdosilicique

De ces courbes polarographiques on en tire les conclusions suivantes :

— Au début du dosage pour des concentrations faibles en bleu à 2 F., nous obtenons des paliers de diffusion très bien définis, alors qu'en fin de dosage les paliers sont beaucoup moins nets, paliers qui correspondent à la réduction de l'acide α 12 molybdosilicique. De même au delà du point d'équivalence les paliers de diffusion qui correspondent à l'oxydation du bleu à 4 F. en bleu à 2 F. sont mal définis.

— Dans ces conditions il est difficile de relier exactement la courbe ampérométrique expérimentale avec la courbe théorique. Nous nous contenterons de tracer point par point la courbe ampérométrique à partir des courbes polarographiques. Nous chercherons ensuite à expliquer la cause de la déformation des paliers de diffusion aux alentours du point d'équivalence et à résoudre notre problème qui reste entier à savoir un minimum d'intensité non négligeable.

— Pour une différence de potentiel ΔV supérieure à 150 mV il n'est plus possible de faire le titrage ampérométrique précis car les vagues de réduction de l'acide α 12 molybdosilicique et du bleu à 2 F. sont trop rapprochées. Pour un ΔV important l'intensité du courant dépend en effet des concentrations en acide et en bleu à 2 F., ce qui entraîne une déformation des courbes.

D. — Tracé point par point de la courbe ampérométrique.

Pour en effectuer le tracé, nous utilisons la méthode décrite par CHARLOT (15). Cette méthode permet de déterminer l'intensité du courant à chaque instant du dosage en tenant compte des variations de chute ohmique. Pour une différence de potentiel ΔV appliquée entre les deux électrodes indicatrices, la différence effective ΔE est inférieure à ΔV et donnée par la relation $\Delta V - RI = \Delta E$ R étant la résistance totale du circuit = résistance du microampère R_a + résistance de la cellule R_{ce} . Pour la sensibilité : 50 : $R_a = 600$ ohms, $R_{ce} = 300$ ohms, d'où $R = 900$ ohms.

D'où $\Delta E = \Delta V - 0,45 n = 50 - 0,45 n$, n étant le nombre de graduations lues sur le microampèremètre. ΔE et ΔV sont exprimés en mV. La méthode CHARLOT permet de déterminer une intensité égale en valeur absolue aux intensités anodique et cathodique pour une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes corrigées de la chute ohmique.

Pour cela on trace sur un papier transparent la courbe représentant les variations de ΔE en fonction de l'intensité. On utilise

l'échelle des courbes polarographiques. On porte en abscisse les potentiels (A B), en ordonnée les intensités anodique et cathodique. Comme les potentiels E_A et E_C des deux électrodes indicatrices s'établissent de telle façon que leur différence soit égale à ΔE et qu'ils correspondent à un courant I égal à I_A ou $-I_C$. En déplaçant latéralement A B sur l'axe on peut trouver une position de A B telle que l'intersection de B Δ et A C avec la courbe polarographique définisse un courant I égal à I_A ou $-I_C$ (fig. 12).

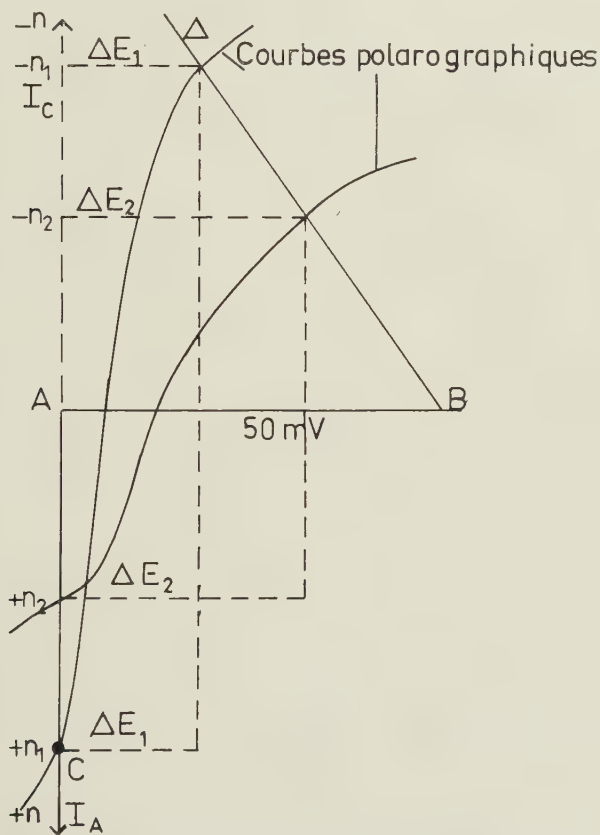


FIG. 12. — Détermination expérimentale de ΔE

Pour chaque valeur de Fe^{2+} versée on détermine ainsi un courant I (fig. 13).

Nml Fe^{2+}	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0,25	26	1,00	83	3,50	65	4,20	27
0,50	51	2,00	97	3,80	34	4,40	45
0,80	70	3,00	90	4,00	21	4,60	66

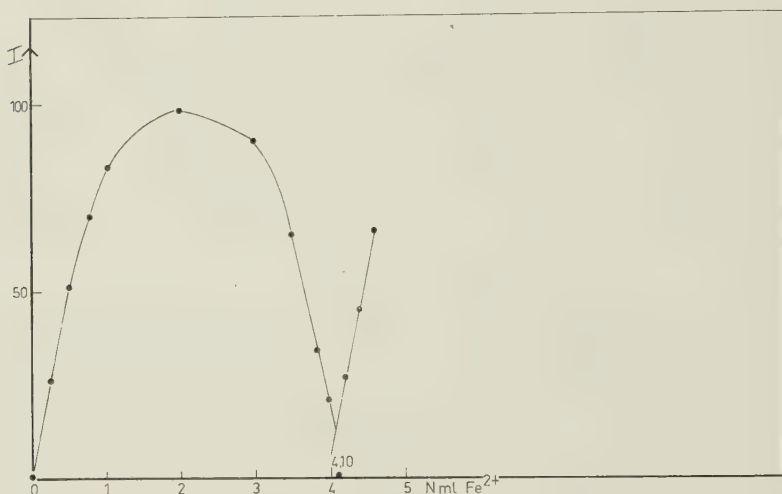


FIG. 13. — Courbe ampérométrique tracée point par point à partir des courbes polarographiques

De cette courbe obtenue point par point nous tirons les conclusions suivantes :

— Quoique les courbes polarographiques correspondantes soient mal définies aux environs du point d'équivalence, les variations d'intensité sont linéaires dans cette zone.

— Comme dans la courbe expérimentale elle présente un minimum d'intensité au point d'équivalence qui est loin d'être nul.

E. — Etude de la déformation des courbes polarographiques aux environs du point d'équivalence.

a) Avant de rechercher les causes de cette déformation, il est intéressant de comparer les courbes polarographiques obtenues pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} M avec celles obtenues pour des concentrations dix fois plus grandes.

Courbes polarographiques avec $10^{-5} \leq C \leq 10^{-4}$ M : Bien définies de part et d'autre du point d'équivalence.

Courbes polarographiques avec $10^{-4} \leq C \leq 10^{-3}$ M : Bien définies pour une concentration faible en bleu à 2 F. (Courbe anodique); mal définies de part et d'autre du point d'équivalence.

Or, pour un même défaut de Fe^{2+} versé (de l'ordre de 0,6 ml) par rapport au point d'équivalence, la concentration en acide est identique dans les deux cas. De même au delà du point d'équivalence la concentration en bleu à 4 F. est la même dans les deux cas (Excès de Fe^{2+} de l'ordre de 0,6 ml).

Mais dans le deuxième cas, la concentration en bleu à 2 F. est près de dix fois supérieure à ce qu'elle est dans le premier cas, ainsi d'ailleurs que celle de Fe^{3+} , mais ce dernier ne joue aucun rôle comme nous l'avons vu précédemment. Il reste donc à déterminer l'influence de la concentration en bleu à 2 F. sur les vagues polarographiques.

b) Influence de la concentration en bleu à 2 F. sur les vagues polarographiques.

A partir d'une concentration déterminée d'acide α 12 molybdosilicique, nous augmentons progressivement la concentration en bleu à 2 F. et nous traçons dans chaque cas les courbes polarographiques correspondantes. Pour augmenter la concentration en bleu à 2 F. nous ajoutons de l'acide que nous réduisons exactement à 2 F. par la quantité correspondante d'ions Fe^{2+} . Nous avons tracé les courbes polarographiques pour 2 ml d'acide α M /200, pour 2 ml d'acide α M/200 plus 2 ml d'acide α M/200 réduits par 0,42 ml de Fe^{2+} 0.0480 N., et pour 2 ml d'acide α M/200 plus 16 ml d'acide α M/200 réduits par 3,35 ml de Fe^{2+} .

Polarographie de l'acide seul (fig. 14, courbe 1).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50). Corrigé
— 20	— 89	— 53,5	+ 33,5	— 89
0	— 80	— 48	+ 48	— 80
+ 20	— 75	— 45	+ 65	— 75
+ 30	— 72,5	— 43,5	+ 73,5	— 72,8
+ 40	— 70,8	— 42,5	+ 82,5	— 71,3
+ 50	— 69,7	— 42	+ 92	— 70,2
+ 60	— 68,2	— 41	+ 101	— 69
+ 70	— 67,3	— 40,5	+ 110,5	— 68,4
+ 80	— 66	— 39,5	+ 119,5	— 67,5
+ 90	— 64,3	— 38,5	+ 128,5	— 66
+ 100	— 61,5	— 37	+ 137	— 63,5
+ 110	— 57,7	— 34,5	+ 144,5	— 59,5
+ 120	— 54,2	— 32,5	+ 152,5	— 56
+ 130	— 48,6	— 29	+ 159	— 51
+ 140	— 44,5	— 26,5	+ 166,5	— 47
+ 150	— 39,8	— 24	+ 174	— 42,5
+ 160	— 35,5	— 21,5	+ 181,5	— 38
+ 170	— 30,5	— 18	+ 188	— 33
+ 180	— 25	— 15	+ 195	— 28
+ 190	— 21,5	— 13	+ 203	— 24,5
+ 200	— 16,5	— 10	+ 210	— 19,5
+ 210	— 13,5	— 8	+ 218	— 16,5
+ 220	— 10	— 6	+ 226	— 13
+ 230	— 7,5	— 4,5	+ 234,5	— 10,5
+ 240	— 5	— 3	+ 243	— 8
+ 250	— 2,5	— 1,5	+ 251,5	— 5,5
+ 260	— 0,5	0	+ 260	— 3

Polarographie de l'acide et de 2 ml de bleu à 2 F. (fig. 14, courbe 2).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 20	— 94,5	— 56,5	+ 36,5	— 94
0	— 81,5	— 49	+ 49	— 81,5
+ 20	— 74,5	— 44,5	+ 64,5	— 74,5
+ 30	— 73,2	— 44	+ 74	— 73,2
+ 40	— 70,4	— 42	+ 82	— 70,9
+ 50	— 68,4	— 41	+ 91	— 69
+ 60	— 67	— 40	+ 100	— 68
+ 70	— 64,5	— 38,5	+ 108,5	— 65,5
+ 80	— 62,5	— 37,5	+ 117,5	— 64
+ 90	— 59,5	— 35,5	+ 125,5	— 61,5
+ 100	— 56	— 33,5	+ 133,5	— 58
+ 110	— 51	— 30,5	+ 140,5	— 53
+ 120	— 45	— 27	+ 147	— 47
+ 130	— 39,6	— 24	+ 154	— 41,6
+ 140	— 32,5	— 19,5	+ 159,5	— 35
+ 150	— 26,5	— 16	+ 166	— 29
+ 160	— 21,5	— 13	+ 173	— 24
+ 170	— 14,5	— 9	+ 179	— 17
+ 180	— 6,5	— 4	+ 184	— 9
+ 190	0	0	+ 190	— 3

Polarographie de l'acide et de 16 ml de bleu à 2 F. (fig. 14, courbe 3).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
0	—100	— 60	+ 60	—100
+ 20	— 82	— 49	+ 69	— 82
+ 30	— 75,5	— 45	+ 75	— 76
+ 40	— 70,5	— 42	+ 82	— 71
+ 50	— 65,7	— 39	+ 89	— 66
+ 60	— 61,5	— 37	+ 97	— 62
+ 70	— 58,2	— 35	+ 105	— 59
+ 80	— 54	— 32	+ 112	— 55
+ 90	— 48	— 29	+ 119	— 49,5
+ 100	— 42	— 25	+ 125	— 44
+ 110	— 36	— 21,5	+ 131,5	— 38
+ 120	— 27	— 16	+ 136	— 29
+ 130	— 20	— 12	+ 142	— 22
+ 140	— 11	— 6,6	+ 146,6	— 13
+ 150	— 2	— 1	+ 151	— 4,5
+ 160	0	0	+ 160	— 2,5

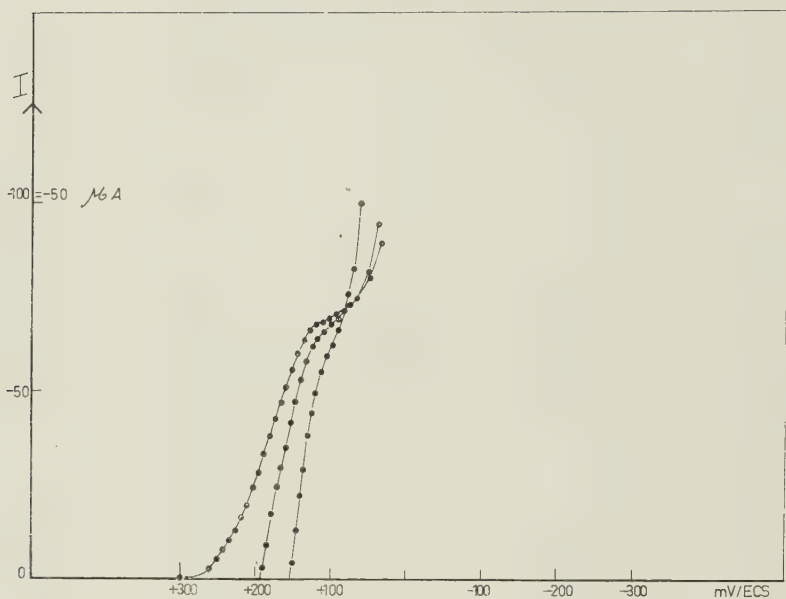


FIG. 14. — Influence de la concentration en bleu à 2 F sur la vague polarographique de l'acide α 12 molybdosilicique

L'influence de la concentration en bleu à 2 F. se manifeste donc par une disparition progressive du palier de diffusion de l'acide α 12 molybdosilicique. Pour expliquer ce phénomène il faut examiner la position des vagues polarographiques de l'acide et de ses produits de réduction. Si nous nous plaçons dans la zone (avant le point d'équivalence) où la solution ne renferme pas de bleu à 4 F., nous avons trois vagues correspondant à :

- 1) L'oxydation du bleu à 2 F. en acide α .
- 2) La réduction de l'acide α en bleu à 2 F.
- 3) la réduction de la somme Acide α + Bleu à 2 F. en bleu à 4 F. (fig. 15).

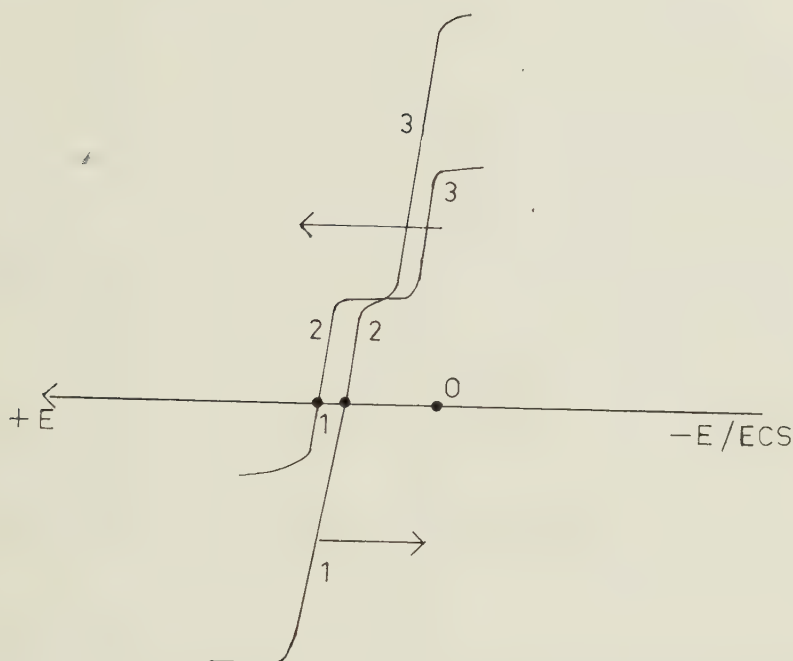


Fig. 15. — Déplacement théorique des vagues polarographiques en fonction de la concentration en bleu à 2 F

Pour une concentration déterminée en acide α , lorsque la concentration en bleu à 2 F. augmente la vague polarographique (1), se déplace vers des potentiels moins positifs et la vague (3) se déplace vers des potentiels plus positifs. Le palier de diffusion de la vague (2) qui se trouve intercalée entre la vague (1) et la vague (3) se réduit ainsi progressivement. Cette explication reste valable au delà du point d'équivalence.

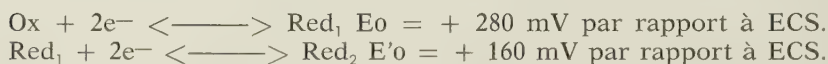
Conclusion

La déformation des paliers de diffusion de l'acide α 12 molybdosilicique et de son produit bleu à 4 F. est due uniquement à la forte concentration en bleu à 2 F. Plus cette concentration augmente, plus ces paliers s'estompent.

F. — Explication du minimum d'intensité non nul au point d'équivalence.

Nous pensons que l'explication de ce phénomène réside dans la position rapprochée des potentiels rédox des systèmes acide α / Bleu à 2 F. et Bleu à 2 F. / Bleu à 4 F. Pour nous justifier nous allons montrer, en nous appuyant sur les valeurs des potentiels rédox définies par HAUDEN (6) en potentiométrie, que la réduction à 4 F. commence avant que la réduction à 2 F. soit terminée. Dans ce cas au point d'équivalence il reste un résidu d'acide α non réduit auquel peut correspondre l'intensité observée. Nous vérifierons par ailleurs que les variations d'intensité restent linéaires au voisinage du point d'équivalence, condition nécessaire pour que la méthode soit précise.

Nous appellerons Ox, l'acide α , Red₁ le bleu à 2 F., et Red₂ le bleu à 4 F.



En utilisant la formule de NERNST : $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$, nous allons calculer pour chaque potentiel de l'électrode indicatrice les pourcentages d'acide α restant, et des bleus à 2 F. et à 4 F. formés.

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}_1} \quad E = E'_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{\text{Red}_1}{\text{Red}_2}$$

$$\text{d'où } \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}_1} = \frac{E - E_0}{29} \quad \log \frac{\text{Red}_1}{\text{Red}_2} = \frac{E - E'_0}{29}$$

$$\log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}_1} = \frac{E - 280}{29} \quad \log \frac{\text{Red}_1}{\text{Red}_2} = \frac{E - 160}{29}$$

soit Co la concentration en acide α 12 molybdosilicique de départ.
Co = Ox + Red₁ + Red₂

$$\text{soit } \frac{\text{Co}}{\text{Ox}} = 1 + \frac{\text{Red}_1}{\text{Ox}} + \frac{\text{Red}_2}{\text{Ox}} = a \quad \text{d'où } \text{Ox} = \text{Co} \cdot \frac{1}{a}$$

$$\text{soit } x \text{ l'avancement de la réaction} = \frac{2 \text{ Red}_1 + 4 \text{ Red}_2}{2 \text{ Co}}$$

avec $x = 1$ au point d'équivalence.

E	E — E ₀	E — E ₀	Ox	Red ₁	Ox	Red ₂	a	Ox	Red ₁	Red ₂	x
	29	29	Red ₁	Red ₂	Red ₁	Red ₂		Co	Co	Co	
+270	—0,345	+3,798	0,452	6,290	2,830	3,217		0,311	0,688	1,09,10 ^{—4}	0,688
+260	—0,690	+3,45	0,204	2,820	575	5,91		0,1695	0,831	3,10 ^{—4}	0,831
+250	—1,035	+3,108	0,0922	1,285	118,5	11,89		0,0842	0,915	7,10 ^{—4}	0,914
+245	—1,207	+2,938	0,0621	868	53,8	17,13		0,0584	0,94	10 ^{—3}	0,941
+240	—1,38	+2,76	0,0417	576	24	25,04		0,0399	0,958	1,67,10 ^{—3}	0,961
+235	—1,553	+2,588	0,028	387	10,83	36,9		0,0271	0,969	2,54,10 ^{—3}	0,974
+230	—1,725	+2,417	0,0188	261	4,91	54,4		0,0184	0,979	3,78,10 ^{—3}	0,986
+225	—1,90	+2,24	0,0126	174	2,193	80,9		0,0124	0,983	5,64,10 ^{—3}	0,994
+220	—2,07	+2,07	0,00852	118	1,005	120		0,00835	0,985	8,35,10 ^{—3}	0,998
+215	—2,242	+1,898	0,00573	79,1	0,454	177,8		0,00563	0,982	1,24,10 ^{—2}	1,007
+210	—2,416	+1,725	0,00384	53,1	0,204	266,8		0,00375	0,977	1,84,10 ^{—2}	1,013
+205	—2,588	+1,553	0,00264	35,7	0,0942	390,5		0,00256	0,97	2,62,10 ^{—2}	1,022
+200	—2,76	+1,38	0,00174	24	0,0418	600		0,00167	0,959	4,10 ^{—2}	1,039
+195	—2,93	+1,207	0,00118	16,1	0,019	912		0,00110	0,94	5,75,10 ^{—2}	1,055
+190	—3,103	+1,035	0,000794	10,85	0,00863	1,377		0,000726	0,915	8,41,10 ^{—2}	1,084
+185	—3,278	+0,862	0,00052	7,28	0,00379	2,189		0,00046	0,88	0,120	1,12
+180	—3,45	+0,69	0,00035	4,90	0,00171	3,445		0,00029	0,828	0,169	1,163

Pour différents potentiels nous déterminons Ox, Red₁, Red₂ et par suite l'avancement de la réaction ; nous traçons ensuite la courbe ampérométrique aux environs du point d'équivalence d'après : fig. 16.

Avant le point d'équivalence $I = k_1 (\text{Ox})$

après le point d'équivalence $I = k_1 (\text{Red}_2)$

La courbe obtenue présente un minimum non nul qui correspond à un résidu d'acide α non réduit. D'autre part, les variations d'intensité en fonction de l'avancement de la réaction sont linéaires. Par extrapolation des 2 demi-droites nous constatons qu'il reste 0,6 % d'acide non réduit au point d'équivalence. Nous pouvons donc calculer l'intensité du courant correspondant à cette concentration en acide : 0,6 % de Co correspond à 0,12 ml d'acide M/200 dans le cas du dosage (Co = 20 ml d'acide M/200). Or 3 ml d'acide M/200 correspondent à une intensité de 50 microampères avec une surface d'électrode de 0,62 cm². Donc 0,12 ml correspond à 2 microampères soit 4 graduations avec la sensibilité 50. Si la surface (dans le cas du dosage) vaut 1,24 cm² (cathode double de l'anode) l'intensité résiduelle équivaut à 4 microampères soit 8 graduations. Sur la courbe expérimentale nous trouvons un courant résiduel de l'ordre de 3,5 microampères (voir page 22 et fig. 2). Cette explication semble donc très valable.

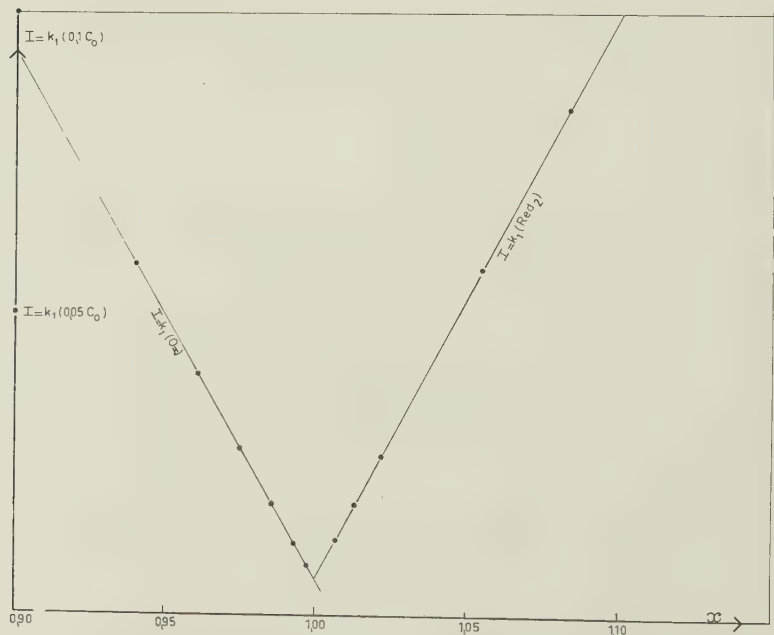


FIG. 16. — Détermination théorique de la courbe ampérométrique au voisinage du point d'équivalence. Influence de la proximité des potentiels redox des différents systèmes

Nous allons essayer de vérifier si l'explication précédente reste correcte dans le cas de l'acide 18 tungsto 2 arsenique. Comme nous le verrons par la suite le point d'équivalence correspondant à 1 F. par mole d'acide possède un minimum d'intensité très élevé (Voir page 72).

Pour effectuer les calculs nous tirons les potentiels rédox du travail de Mlle NIGON (16).

Pour le système acide / bleu à 1 F. $E_o = + 250$ mV par rapport à ECS.

Pour le système bleu à 1 F. / bleu à 2 F. $E'o = + 110$ mV par rapport à ECS.

$$\frac{E_o - E'o}{58} = \log \frac{\text{Red}_1^2}{\text{Ox. Red}_2} = \log \frac{\text{Red}_1^2}{\text{Ox}^2} \text{ car au point d'équivalence } \text{Ox} = \text{Red}_2$$

$$\frac{140}{58} = 2,41, \text{ d'où } \text{Red}_1 = 16 \text{ Ox} . \text{ Or } \text{Red}_1 = \text{Co} - 2 \text{ Ox}, \text{ Co}$$

$$\text{étant la concentration en acide de départ. D'où } \text{Ox} = \frac{\text{Co}}{18} = 5,5 \% \text{ Co.}$$

Le résidu non réduit d'acide 18 tungsto 2 arsenique est 8 fois plus grand que celui de l'acide α 12 molybdosilicique. Ce résultat est donc en accord avec le phénomène observé.

CONCLUSION

Les courbes ampérométriques obtenues dans le cas de la réduction par Fe^{2+} ou Ti^{3+} sont très voisines de la courbe théorique définie par CHARLOT et GAUGUIN. La proximité des potentiels redox des systèmes acide α / Bleu à 2 F. et Bleu à 2 F. / Bleu à 4 F. provoque une déformation des vagues polarographiques et un minimum d'intensité non négligeable au point d'équivalence.

G. — **Polarographie de l'acide α 12 molybdosilicique et du Bleu à 4 F. dérivé de SnCl_2 .**

Nous opérons comme dans le cas précédent ; nous traçons les courbes polarographiques de l'acide α 12 molybdosilicique et du Bleu à 4 F. pour des quantités croissantes de SnCl_2 . Le support polarographique est le même que celui utilisé pour la courbe ampérométrique à savoir :

30 ml HCl N
10 ml NaCl 3M

La résistance du circuit est de 900 ohms avec la sensibilité 50.

Polarographie pour 20 ml d'acide α 12 molybdosilicique M/200
fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 220	— 77,5	— 46,5	+ 266,5	— 77,5
+ 240	— 53	— 32	+ 272	— 53
+ 250	— 43,5	— 25,5	+ 275,5	— 43,5
+ 270	— 21	— 12,5	+ 282,5	— 23
+ 300	— 3	— 2	+ 302	— 5
+ 315	0	0	+ 315	— 0
+ 350	+ 2,5	+ 1	+ 351	0
+ 400	+ 2,5	+ 1,5	+ 398,5	0
+ 500	+ 3,5	+ 2	+ 498	0
+ 600	+ 4	+ 2	+ 598	0
+ 700	+ 4	+ 2	+ 698	0

Polarographie pour 0,25 ml de SnCl_2 0,0404 N. fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 220	— 75,5	— 45	+ 265	— 75,5
+ 240	— 52	— 31	+ 271	— 52
+ 250	— 41,5	— 25	+ 275	— 41,5
+ 270	— 21	— 12,5	+ 282,5	— 22
+ 300	— 3,5	— 2	+ 302	— 5
+ 350	+ 2,5	+ 1	+ 349	0
+ 400	+ 5,5	+ 3	+ 397	+ 3
+ 450	+ 6,5	+ 4	+ 446	+ 3,5
+ 500	+ 8,5	+ 5	+ 495	+ 5
+ 550	+ 12	+ 7	+ 543	+ 8,5
+ 600	+ 16,5	+ 10	+ 590	+ 12,5
+ 650	+ 19,5	+ 12	+ 638	+ 15,5
+ 700	+ 24	+ 14	+ 686	+ 20

Polarographie pour 0,50 ml de SnCl_2 0,0404 N. fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 220	— 71,5	— 43	+ 263	— 71,5
+ 250	— 35	— 21	+ 271	— 35
+ 300	— 3	— 2	+ 302	— 4
+ 350	+ 3,5	+ 2	+ 348	+ 1,5
+ 400	+ 7	+ 4	+ 396	+ 5,5
+ 450	+ 9	+ 5	+ 445	+ 6
+ 500	+ 11,5	+ 7	+ 493	+ 8
+ 550	+ 15,5	+ 9	+ 541	+ 12
+ 600	+ 22	+ 13	+ 587	+ 18
+ 650	+ 29	+ 18	+ 632	+ 25
+ 700	+ 37	+ 22	+ 678	+ 33

Polarographie pour 1,00 ml de SnCl_2 0,0404 N fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 200	— 87,5	— 52,5	+ 252,5	— 87
+ 220	— 61,5	— 37	+ 257	— 61,5
+ 250	— 28,5	— 17	+ 267	— 28,5
+ 300	0	0	+ 300	— 1
+ 350	+ 7,5	+ 4	+ 346	+ 5
+ 400	+ 11,5	+ 7	+ 393	+ 9
+ 450	+ 15,5	+ 9	+ 441	+ 12,5
+ 500	+ 19	+ 12	+ 488	+ 15,5
+ 550	+ 23,5	+ 14	+ 536	+ 20
+ 600	+ 32,5	+ 19	+ 581	+ 28,5
+ 650	+ 42	+ 25	+ 625	+ 38
+ 700	+ 60	+ 36	+ 664	+ 56

Polarographie pour 3,00 ml de SnCl_2 0,0404 N fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 200	— 71	— 42,5	+ 242,5	— 70,5
+ 250	— 21	— 13	+ 263	— 21
+ 300	+ 3	+ 2	+ 298	+ 2
+ 350	+ 10	+ 6	+ 344	+ 7,5
+ 400	+ 15,5	+ 9	+ 391	+ 13
+ 450	+ 22,5	+ 13	+ 437	+ 19,5
+ 500	+ 29,5	+ 18	+ 482	+ 26
+ 550	+ 38	+ 23	+ 527	+ 34,5
+ 600	+ 56,5	+ 34	+ 566	+ 52,5
+ 650	+ 92	+ 55	+ 595	+ 88

Polarographie pour 5,00 ml de SnCl_2 0,0404 N fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 150	— 94	— 56,5	+ 206,5	— 93,5
+ 200	— 49,5	— 29,5	+ 229,5	— 49
+ 250	— 5	— 3	+ 253	— 5
+ 300	+ 5,5	+ 3	+ 297	+ 4
+ 350	+ 13,5	+ 8	+ 342	+ 11
+ 400	+ 23	+ 13	+ 387	+ 20,5
+ 450	+ 35,5	+ 21,5	+ 428,5	+ 32,5
+ 500	+ 47	+ 28	+ 472	+ 43,5
+ 550	+ 63	+ 38	+ 512	+ 59,5
+ 600	+ 85	+ 51	+ 549	+ 81

Polarographie pour 7,00 ml de SnCl_2 0,0404 N fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 150	— 72,5	— 43,5	+ 193,5	— 72
+ 200	— 34	— 20,5	+ 220,5	— 33,5
+ 250	— 2	— 1	+ 251	— 2
+ 300	+ 8	+ 5	+ 295	+ 7
+ 350	+ 16,5	+ 10	+ 340	+ 14
+ 400	+ 27	+ 16	+ 384	+ 24,5
+ 450	+ 42	+ 25	+ 425	+ 39
+ 500	+ 56	+ 33,5	+ 466,5	+ 52,5
+ 550	+ 70	+ 42	+ 508	+ 66,5
+ 600	+ 98	+ 59	+ 541	+ 94

Polarographie pour 9,00 ml de SnCl_2 0,0404 N fig. 17,

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 100	— 79	— 47,5	+ 147,5	— 78
+ 150	— 33	— 20	+ 170	— 32,5
+ 200	— 4	— 2	+ 202	— 4
+ 250	+ 11	+ 4	+ 246	+ 11
+ 300	+ 21	+ 12	+ 288	+ 19,5
+ 350	+ 28,5	+ 17	+ 333	+ 26
+ 400	+ 39	+ 23,5	+ 376,5	+ 36,5
+ 450	+ 52	+ 31	+ 419	+ 49,5
+ 500	+ 67	+ 40	+ 460	+ 63,5
+ 550	+ 85	+ 51	+ 499	+ 81,5

Polarographie pour 11,00 ml de SnCl_2 0,0505 N (fig. 17).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
+ 0	— 99	— 59,5	+ 59,5	— 98
+ 50	— 52	— 31	+ 81	— 51,5
+ 100	— 11	— 7	+ 107	— 10,5
+ 150	+ 39,5	+ 23,5	+ 126,5	+ 39
+ 200	+ 85	+ 51	+ 149	+ 84,5

Polarographie pour 12,00 ml de SnCl_2 0,0404 N (fig. 17).

VmV	I (S=50)	RImV	EmV	I (S=50) Corrigé
— 30	— 85	— 51	+ 21	— 84
0	— 53	— 32	+ 32	— 52
+ 50	— 12	— 7	+ 57	— 11,5
+ 100	+ 20	+ 12	+ 88	+ 20,5
+ 150	+ 72	+ 43	+ 107	+ 72,5
+ 180	+ 100	+ 60	+ 120	+ 100,5

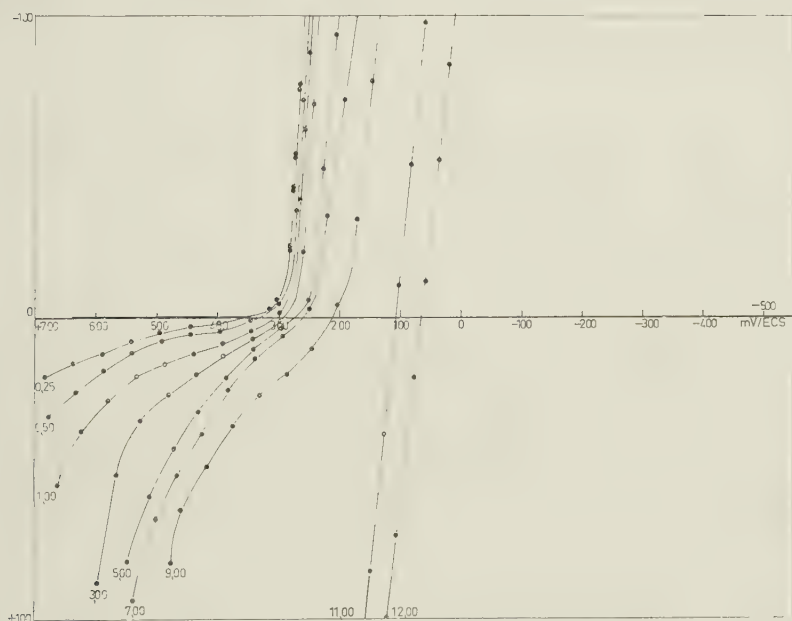


FIG. 17. — Polarographie de l'acide α 12 molybdosilicique et du bleu à 4 F dérivé de SnCl_2

D'après les courbes polarographiques obtenues, nous constatons bien que le système redox acide α / Bleu à 4 F. est lent, justifiant l'explication de la forme particulière de la courbe de titrage de l'acide α 12 molybdosilicique par SnCl_2 (voir page 26).

IV. — REDUCTION AMPEROMETRIQUE DES HETEROPOLYACIDES TUNGSTIQUES, REDUCTION DE L'ACIDE 18 TUNGSTO 2 ARSENIQUE

SOUCHAY, dans son étude polarographique complète sur les hétéropolyacides tungstiques, a montré qu'on pouvait enlever au maximum 2 F. pour 6 tungstènes. Par réduction par TiCl_3 , Madame REFFAY (17) et Mlle NIGON (16) ont montré par potentiométrie qu'il existait deux stades de réduction pour l'acide 18 tungsto 2 arsenique : Stade à 1 F., très mal défini ; Stade à 2 F., bien défini.

Nous allons donc appliquer la méthode ampérométrique à la réduction de cet acide par TiCl_3 , de manière à vérifier si cette méthode reste valable pour les composés tungstiques et à préciser ce premier stade correspondant à 1 F.

A. — Préparation d'une solution titrée d'acide 18 tungsto 2 arsenique.

a) Préparation de l'acide :

Il a été préparé selon la méthode suivante (18) :

On sature une solution de tungstate par de l'acide arsenique. Après chauffage au bain-marie pendant plusieurs jours, on extrait l'hétéropolyacide par l'éther. Après élimination de l'éther, on fait cristalliser l'acide. La masse moléculaire déterminée par l'analyse est de 5.162. Cette masse ne représente qu'une valeur approchée car cet hétéropolyacide se déshydrate en fonction du temps. Aussi est-il nécessaire de déterminer par volumétrie le titre de la solution de l'acide 18 tungsto 2 arsenique.

b) Titrage acidimétrique de l'acide :

12,9 g d'acide sont dissous dans 500 ml d'eau. On titre l'acide à froid par NaOH en présence de phénolphthaléine. La réaction de neutralisation est la suivante (la réaction de décomposition est trop lente pour gêner ce titrage) :



Le titre ainsi déterminé est égal à 0,0054 M.

B. — Réduction ampérométrique par TiCl_3 (fig. 18).

La cellule contient :

40 ml d'acide 0,0054 M

40 ml HCl N

10 ml NaCl 3M

110 ml eau distillée

Titre de TiCl_3 : 0,0432

Différence de potentiel appliquée : 50 mV — Sensibilité 50 micro-ampères pour 100 graduations.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0	3,00	61,5	6,00	76,5	9,00	75,8
0,25	8	3,25	63,5	6,25	81	9,25	67,8
0,50	14	3,50	65,5	6,50	84	9,50	56
0,75	20	3,75	66,3	6,75	87	9,75	41,5
1,00	26,4	4,00	66,1	7,00	89	10,00	33,5
1,25	32,5	4,25	63,5	7,25	90	10,25	33
1,50	38	4,50	59	7,50	91	10,50	34,5
1,75	43,5	4,75	54,5	7,75	91	10,75	37,5
2,00	48	5,00	54,5	8,00	89,2	11,00	40
2,25	52,3	5,25	59,5	8,25	88,5	11,25	43
2,50	56,5	5,50	67,5	8,50	85,5	11,50	46
2,75	59,5	5,75	71,5	8,75	81	12,00	51

Le premier point de rebroussement correspond à 4,95 ml de TiCl_3 soit 0,99 F. par mole. Le deuxième point de rebroussement correspond à 10 ml soit 2,00 F. par mole. Nous confirmons donc les résultats potentiométriques mais nous définissons plus nettement le premier stade de réduction à 1 F. Le fait que la réaction soit alors incomplète (voir page 65) n'empêche pas la localisation de l'équivalence alors qu'elle la rend délicate, même douteuse, sur la courbe de titrage potentiométrique. Nous montrons en outre que la méthode s'applique à l'étude de la réduction des hétéropolytungstates. HERBEUVAL (19) en utilisant cette méthode a pu définir avec précision le stade de réduction à 1 F. de l'acide 12 tungstophosphorique.

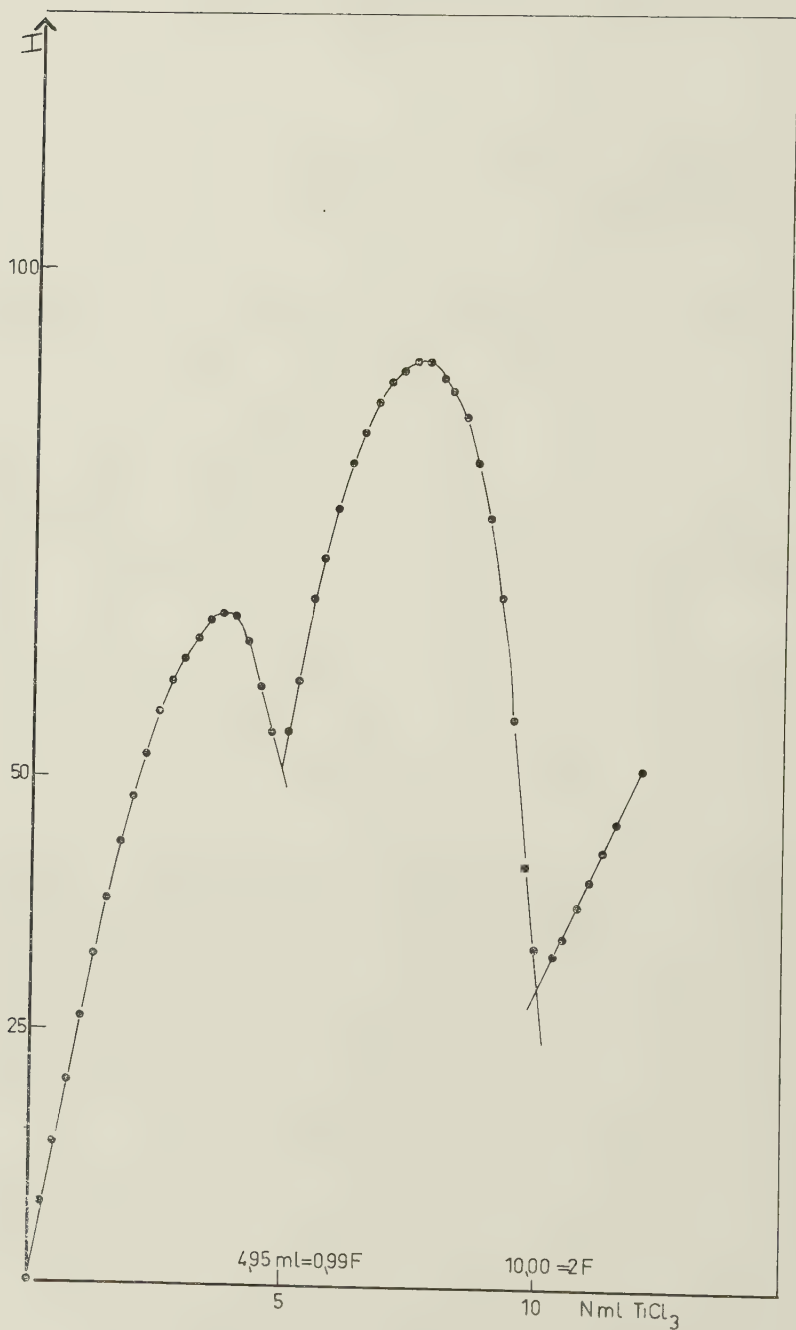


FIG. 18. — Réduction ampérométrique de l'acide 18 tungsto 2 arsenique par TiCl_3

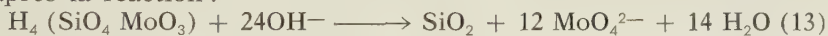
V. — APPLICATIONS ANALYTIQUES DES RESULTATS AMPEROMETRIQUES

A. — Dosage précis d'une solution d'acide α 12 molybdosilicique.

1) Préparation et détermination du titre exact de la solution d'acide 12 molybdosilicique par alcalimétrie.

Par pesée nous préparons une solutions d'acide α 12 molybdo-
M
silicique de titre voisin de $\frac{\text{—}}{200}$. Cette solution est stockée dans un

flacon en polythène. Nous déterminons le titre exact de la solution d'après la réaction :



Cette réaction se fait à chaud en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Pour 50 ml d'acide α il faut 30,70 ml de NaOH de titre 0,203 N. d'où le titre de la solution d'acide : $5,19 \cdot 10^{-3}$ M.

2) Titrage de la solution par ampérométrie (fig. 19).

La cellule contient :

20 ml d'acide

10 ml NaCl 3M

20 ml YH_2^{2-} M/10

50 ml tampon monochloracétique de pH 2,5

5 ml d'acide tartrique à 100 g/l pour se placer dans les conditions d'un dosage ou à côté de la silice à doser se trouve de l'acide phosphorique : l'acide tartrique (20, 21) décompose l'acide 12 molybdophosphorique qui peut se former en même temps que l'acide 12 molybdosilicique.

Nous complétons à 200 ml avec de l'eau distillée.

Différence de potentiel appliquée : 50 m/V.

Sensibilité 10 microampères pour 100 graduations.

Nous avons choisi Fe^{2+} comme réducteur car il correspond d'une part au réducteur le plus stable en solution parmi ceux utilisés

précédemment et d'autre part, il ne donne qu'un stade de réduction bien défini.

Titre de la solution Fe^{2+} : 0,0499 N

Nml Fe^{2+}	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	4	2,50	83,5	3,60	63	4,25	23
1,00	58,3	3,01	81,2	3,75	53,5	4,51	41,5
1,52	62,5	3,25	77	3,90	40	4,73	57
2,00	80	3,50	68,5	4,00	30,9	5,02	72

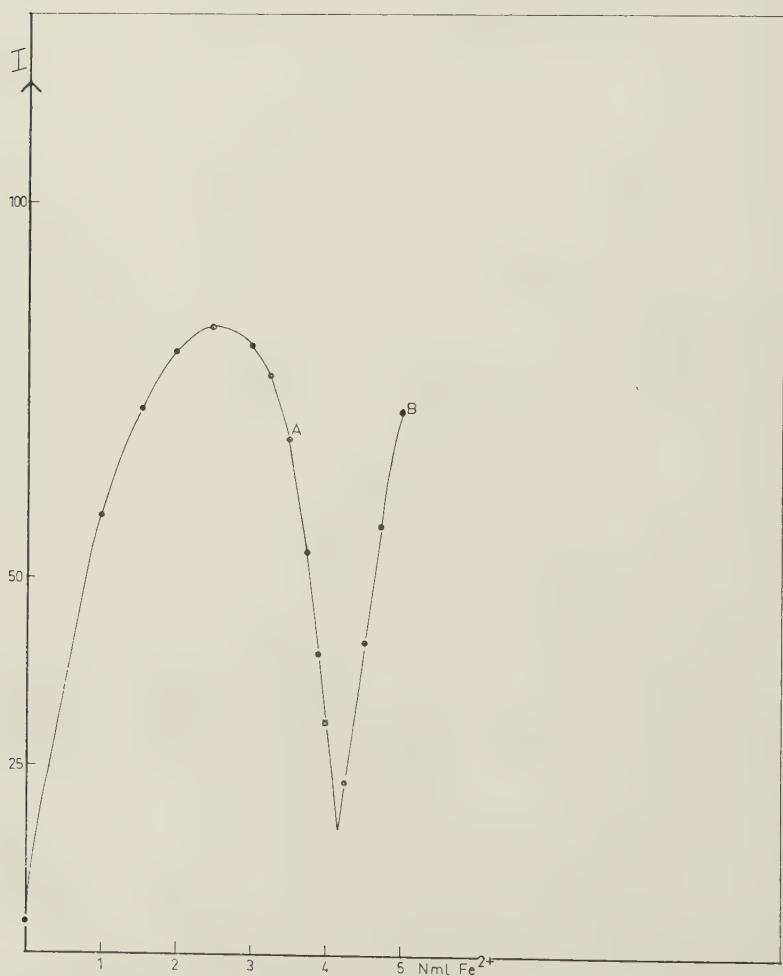


FIG. 19. — Réduction ampérométrique de l'acide α 12 molybdosilicique par Fe^{2+} + y4—

Pour déterminer avec précision le point d'équivalence, il est nécessaire d'élargir l'échelle entre A et B (fig. 20).

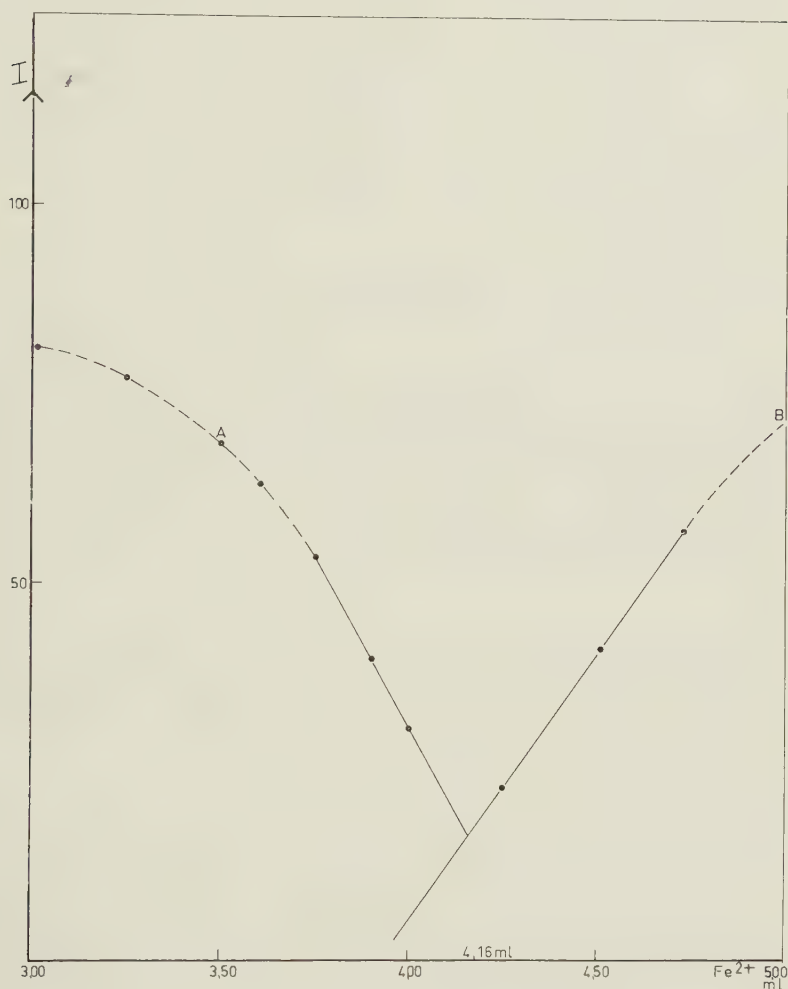


FIG. 20. — Détermination précise du point d'équivalence

Sur l'axe des abscisses : 5 cm pour 0,50 ml de Fe^{2+} soit 1 mm pour $1/100^{\text{e}}$ ml.

Sur l'axe des ordonnées : 10 cm pour 50 graduations.

En traçant la courbe on s'aperçoit que les points sont alignés de part et d'autre du point d'équivalence sur 0,50 ml de Fe^{2+} . Par extrapolation des 2 portions de droites, il est possible de déterminer le point d'équivalence à mieux de 2 mm près soit $2/100^{\text{e}}$ ml.

Tableau des résultats : Pour 20 ml d'acide $5,19 \cdot 10^{-3}$ M introduits

Volume de Fe^{2+} versé	Titre trouvé	Erreur relative en %
4,16 ml	$5,19 \cdot 10^{-3}$	0
4,15 ml	$5,18 \cdot 10^{-3}$	— 0,2
4,15 ml	$5,18 \cdot 10^{-3}$	— 0,2
4,18 ml	$5,21 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
4,15 ml	$5,18 \cdot 10^{-3}$	— 0,2
4,18 ml	$5,21 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
4,14 ml	$5,16 \cdot 10^{-3}$	— 0,6

3) Influence du pH sur le dosage :

En l'absence d'acide tartrique (absence d'acide 12 molybdophosphorique) ou d'acide oxalique (22) (en remplacement de Y^{4-} comme élément complexant des ions Fe^{3+}) le dosage reste valable de pH 2 à 3,6. En présence d'acide tartrique le dosage reste valable de pH 2 à 3. A partir de pH 3 la complexation de Mo^{6+} par l'acide tartrique déplace légèrement Mo^{6+} du complexe 12 molybdosilicique.

A pH 3,20 l'erreur relative est de — 1,5 %.

A pH 3,60 l'erreur relative est de — 2 %.

En présence d'acide oxalique (23, 24) le dosage reste valable pour des pH inférieurs à 3.

A pH 3,20 l'erreur relative est de — 3 %

A pH 2,8 l'erreur relative est de — 0,2 %

A pH 2,5 l'erreur relative est de + 0,2 %

4) Influence de la concentration en Y^{4-}

Y^{4-} pouvant complexer non seulement les ions Fe^{3+} mais également d'autres ions comme Mo^{6+} (25, 26, 27, 28) il est nécessaire d'en ajouter un excès pour faire un titrage. Un essai effectué avec une quantité insuffisante de Y^{4-} a montré que dans ce cas l'intensité était instable, l'équilibre étant très long à s'établir.

5) Influence de la différence de potentiel appliquée :

Pour une différence de potentiel supérieure à 150 mV les courbes ampérométriques sont déformées aux environs du point d'équivalence (minimum très élevé d'où variations d'intensité très faibles). Ce résultat expérimental confirme la conclusion que nous avons tirée des courbes polarographiques.

6) *Dosage de petites quantités d'acide α 12 molybdosilicique.*

La cellule contient :

- 1 ml d'acide $5,19 \cdot 10^{-3}$ M
- 20 ml YH_2^{2-} M/10
- 5 ml d'acide tartrique à 100 g/l
- 50 ml de tampon pH 2,5
- 10 ml NaCl 3M
- + eau distillée pour obtenir un volume d'environ 200 ml.

Nous appliquons une différence de potentiel de 100 mV au lieu de 50 pour avoir des intensités plus importantes. Sensibilité 5 micro-ampères pour 100 graduations.

Titre de la solution de Fe^{2+} : 0,0497 N diluée 20 fois.

Le point d'équivalence déterminé sur la courbe se situe à 4,12 ml de Fe^{2+} , au lieu de 4,18 ml. L'erreur relative est donc de — 1,5 %.

Nous pouvons donc conclure que le dosage reste valable pour des quantités $5 \cdot 10^{-6}$ mole d'acide α 12 molybdosilicique.

B. — Dosage de la silice (29).

Nous venons de voir qu'il est possible de titrer une solution d'acide 12 molybdosilicique avec une précision de 0,2 à 0,5 % près. Nous allons donc étendre ce dosage à celui de la silice. Dans le passage de la silice SiO_2 à l'acide α 12 molybdosilicique les étapes sont les suivantes :

1) Mise en solution de la silice sous forme de silicate par fusion alcaline.

2) Préparation de l'acide 12 molybdosilicique qui ne sera qu'un mélange des acides α et β en milieu acide pH de l'ordre de 1,7 (papier indicateur de pH indiquant pH entre 1 et 2).

3) Transformation de l'acide β en acide α par chauffage à l'ébullition pendant 10 minutes.

Ensuite titrage de l'acide α 12 molybdosilicique par $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$

a) *Réactifs* : conservés en flacon polyéthylène.

Mode opératoire :

Solution de molybdate de sodium Na_2MoO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ 2 M

Tampon monochloracétique de pH 2,5 2M en acide monochloracétique.

NaOH à 150 g/l

H_2SO_4 1/9

Complexon III ou YH_2^{2-} M/5

Solution étalon de biochromate ou de sulfate cérique N/20

Solution de Fe^{2+} (sel de Mohr) M/20

Solution d'eau de brome

Acide tartrique à 100 g/l

b) Dans un creuset de nickel nous versons 15 ml de soude. Nous évaporons l'eau par chauffage. Nous versons ensuite la prise d'essai soit 60 à 80 mg de silice. Lorsque la fusion est terminée nous laissons refroidir et nous reprenons par l'eau. Le contenu est versé dans un bécher qui contient déjà 40 ml H_2SO_4 et 40 ml de molybdate. Nous rinçons le creuset à l'eau puis avec 10 ml H_2SO_4 . Nous vérifions à l'aide de papier pH que le pH est compris entre 1 et 2. Nous portons la solution à l'ébullition pendant 10 minutes après avoir ajouté quelques gouttes d'eau de brome pour réoxyder la solution très sensible aux poussières réductrices. Après refroidissement nous amenons la solution à un volume de 250 ml ou 300 selon le volume final. Pour le dosage nous prenons une partie aliquote : 50 ml soit le 1/5 ou 1/6 selon le cas.

c) *Titration*.

Pour le titrage de l'acide 12 molybdosilicique la cellule contient :

50 ml solution tampon

50 ml de la solution d'acide 12 molybdosilicique précédente

40 ml YH_2^{2-}

5 ml acide tartrique.

Nous amenons à 200 ml avec de l'eau distillée.

Calculs.

1 ml Fe^{2+} M/20 correspond à 1,5 mg de silice soit 7,5 ou 9,0 mg pour l'ensemble de l'attaque selon que la partie aliquote représente le 1/5 ou le 1/6 du total.

d) Détermination du blanc.

Nous effectuons le même dosage avec le même mélange en l'absence évidemment de silice. Pour avoir une intensité de courant suffisamment grande nous appliquons une différence de potentiel de 100 mV. Nous diluons la solution ferreuse par 100 d'où le titre M/2.000.

Sur une partie aliquote de 1/6, le blanc représente 6 ml de Fe^{2+} M/2000 soit 0,06 ml de Fe^{2+} N/20. Ce blanc correspond à 9.10^{-2} mg de silice et représente donc moins du 1/100 de la quantité de silice.

e) Résultats.

L'échantillon de silice utilisé est pure à 99,2 %.

Prise d'essai (mg)	Silice pure (mg)	Silice trouvée (mg)	Erreur absolue (mg)	Erreur relative (%)
79,0	78,4	77,4	— 1	— 1,25
90,2	89,5	89,8	+ 0,3	+ 0,3
82,05	81,4	80,8	— 0,6	— 0,75
79,8	79,2	79,0	— 0,2	— 0,25
78,2	77,6	77,4	— 0,2	— 0,25
88,5	87,8	88,1	+ 0,3	+ 0,3
76,1	75,5	75,1	— 0,4	— 0,5
69,9	69,3	69,4	+ 0,1	+ 0,2
82,0	81,3	80,9	— 0,4	— 0,5
84,4	83,6	83,3	— 0,3	— 0,35
43,3	42,95	42,65	— 0,3	— 0,7

Echantillon de granit GR (Ecole de Géologie) titrant d'après les moyennes obtenues par les autres méthodes 65,2 % de silice.

Prise d'essai (mg)	Silice pure (mg)	Silice trouvée (mg)	Erreur absolue (mg)	Erreur relative (%)
116,5	76,0	76,0	0	0
124,3	81,0	81,2	+ 0,2	+ 0,25
125,7	82	81,6	— 0,4	— 0,50
123,7	80,65	80,50	— 0,15	— 0,20
127,4	83,1	83	— 0,1	— 0,1
73,4	47,9	47,4	— 0,5	— 1,2
81,8	53,3	53,7	+ 0,4	+ 0,75
83,5	54,4	54,4	0	0
82,2	53,6	53,4	— 0,2	— 0,4
79,6	51,9	52,6	+ 0,7	+ 1,3
80,3	52,4	52,0	— 0,4	— 0,8

f) *Dosage de la silice en présence de fluorures :*

En présence de fluorures les silicates peuvent donner des fluo-silicates (32). Ainsi la formation du complexe 12 molybdosilicique risque d'être incomplète. Il est donc nécessaire de complexer les fluorures pour anéantir leur action sur les silicates. Les agents complexants ordinairement utilisés sont l'acide borique ou les sels d'aluminium.

La complexation par l'acide borique (33, 34) ne nous permet pas d'obtenir des courbes ampérométriques nettes, en particulier le point de rebroussement est très arrondi. Nous avons donc choisi l'alun de potassium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4, 24\text{H}_2\text{O}$) (35, 36) comme élément complexant. Au moment de la reprise de l'attaque dans le creuset de nickel nous ajoutons aux 40 ml H_2SO_4 et 40 ml de molybdate, 2,5 g d'alun (soit $2,6 \cdot 10^{-3}$ mole) pour 120 mg de fluorure de potassium, ce fluorure étant ajouté à la prise de silice dans le creuset.

Résultats : Sur l'échantillon de silice à 99,2 %.

Prise d'essai (mg)	Silice pure (mg)	Silice trouvée (mg)	Erreur absolue (mg)	Erreur relative (%)
81,3	80,65	80,66	0	0
73,0	72,4	72,1	— 0,3	— 0,4
71,5	70,9	71,1	+ 0,2	+ 0,3
41,7	41,4	41,4	0	0

g) *Dosage de silice en présence de vanadium.*

1) Dosage de l'acide α 12 molybdosilicique en présence de méta-vanadate d'ammonium et de molybdate de sodium (fig. 21).

Vanadate et molybdate peuvent se combiner à pH 2,5 pour donner des vanadomolybdates (30, 31). Nous avons voulu vérifier qu'il était possible de titrer de l'acide dans ces conditions. La cellule contient :

20 ml d'acide 12 molybdosilicique $1,07 \cdot 10^{-2}$ M

10 ml YH_2^{2-} M/5

3 ml Mo^{6+} M

10 ml NaCl 3 M

3,97 ml NH_4VO_3 0,0497 N.

Titre de Fe^{2+} : 0,0531 N

Différence de potentiel appliquée 50 mV. Sensibilité 5 micro-ampères pour 100 graduations.

Nml Fe ²⁺	I	Nml	I	Nml	I (S=10)	Nml	I (S=10)
0	0	3,52	1,5	10,00	81,7	11,90	35
0,50	0	3,75	6,1	10,50	79,1	12,05	31,5
1,02	0	4,00	19	10,75	77	12,25	31,5
1,51	0	4,25	30	11,04	72	12,47	36
2,02	0	4,50	41	11,23	67	12,71	42,3
2,55	0,4	5,02	57	11,47	58	12,98	50
				11,71	45	13,25	58,2

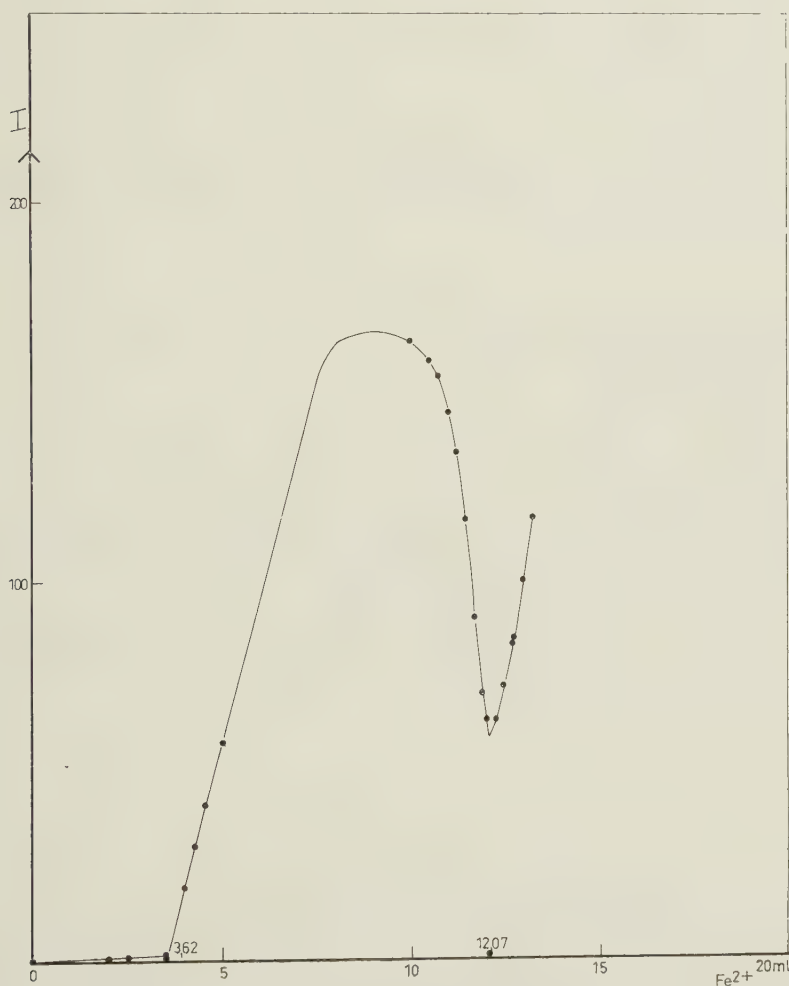


FIG. 21. — Dosage de l'acide α 12 molybdosilicique en présence d'un excès de molybdate et de métavanadate.

Le premier point d'équivalence correspond à la fin du titrage du métavanadate ou du vanadomolybdate plus oxydant que l'acide 12 molybdosilicique. Le système électrochimique correspondant doit être lent dans les conditions présentes car la courbe ampérométrique obtenue n'est qu'un simple palier correspondant à une intensité nulle. Le deuxième point d'équivalence correspond à la fin du titrage de l'acide 12 molybdosilicique.

Le premier point d'équivalence se situe à 3,62 ml au lieu de 3,72 ml. Le deuxième point d'équivalence se situe à 12,07 ml. L'erreur relative sur le dosage de l'acide 12 molybdosilicique est donc d'environ 4 %. Résultats pour d'autres essais :

Pour

3,99 ml $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ + 20 ml d'acide 12 molybdosilicique : erreur relative — 3 %.

Pour

3,40 ml $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ + 10 ml d'acide 12 molybdosilicique : erreur relative — 0,8 %.

On peut donc titrer un mélange d'acide 12 molybdosilicique en présence de métavanade et de molybdate avec une erreur relative de l'ordre de 3 %.

2) Dosage de la silice en présence de $\text{V}_2 \text{O}_5$:

Prise d'essai :

58,7 mg de SiO_2 à 99,2 %

71,7 mg de $\text{V}_2 \text{O}_5$

Dans ces conditions les intensités ne se stabilisent que très lentement. Il est impossible de réaliser un dosage. Le cas présent est différent du précédent ; en effet dans le cas précédent, nous n'avions qu'à titrer qu'un simple mélange de métavanade et d'acide 12 molybdosilicique. Dans le cas présent en ajoutant $\text{V}_2 \text{O}_5$ avant la formation de l'acide 12 molybdosilicique il se forme des composés mixtes du type molybdovanadosilicique (37), qui viennent concurrencer l'acide 12 molybdosilicique au moment de la réduction.

Nous pouvons donc conclure qu'il n'est pas possible de doser de la silice contenant des sels de vanadium.

Conclusion

Cette méthode ampérométrique permet donc de doser de la silice sous forme d'acide α 12 molybdosilicique avec une erreur relative inférieure à 0,5 %. Cette méthode reste valable pour les minerais fluorés mais ne s'appliquent pas aux minerais contenant du vanadium par suite de la formation de composés ternaires du type vanado-molybdosilicique.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE DU COMPLEXE TRIMOLYBDOARSENIQUE

PLAN

- I — Etude de l'acide et de ses sels en solution aqueuse.
- II — Evolution de l'acide trimolybdoarsenique en solution aqueuse.
- III — Réduction de l'acide par TiCl_3 .
- IV — Isolement du produit violet de réduction.
- V — Etude du produit violet en solution aqueuse.

L'acide trimolybdoarsénique découvert par DEBRAY (38) et étudié par ROSENHEIM (39), TRAUBE et FRIEDHEIM (40) et Mlle VOISIN (41) correspond à la formule H_3AsO_4 et de MoO_3 .

ROSENHEIM a montré que la courbe conductimétrique de neutralisation de cet acide présentait un coude pour 2OH^- par mole et que le virage de l'hélianthine se faisait pour les mêmes proportions. Il a, d'autre part isolé les sels en $\text{M}_2^1 \text{H} (\text{AsO}_4 \cdot 3\text{MoO}_3) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}, \text{CN}_3\text{H}_6$ et les sels neutres en M_3^1 .

Mlle VOISIN a constaté que l'acide en solution diluée était instable et qu'il donnait un produit de réduction violet correspondant approximativement au départ d'un faraday par mole avec conservation du " type " de l'acide.

Dans ce présent travail nous nous sommes proposés d'étudier la stabilité de l'acide et de préciser et compléter l'étude de sa réduction.

I. — ÉTUDE DE L'ACIDE ET DE SES SELS EN SOLUTION AQUEUSE

A — Préparation de l'acide trimolybdoarsénique

Nous utilisons la méthode de ROSENHEIM (39) : nous saturons de trioxyde de molybdène MoO_3 une solution aqueuse d'acide arsénique. L'acide arsénique employé est de l'acide dit « pur ». La saturation n'est atteinte vers 80 à 90°, qu'au bout de plusieurs jours ; la solution jaunit et bleuit parfois sous l'effet d'impuretés réductrices. Dans ce dernier cas il suffit de quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour réoxyder la solution. Par concentration la solution laisse déposer des cristaux blancs.

B — Analyse de l'acide - Méthodes analytiques

1) METHODES ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ENSEMBLE DE L'ETUDE.

a) Dosage de l'arsenic en présence de molybdène.

Nous utilisons la méthode décrite par CHARLOT (42) : réduction de As^{5+} en As_0 par l'hypophosphite de sodium en milieu $\text{HCl } 1/1$ à chaud, séparation de As_0 par filtration (sur papier filtre), réoxydation de As_0 en As^{5+} par un excès d'iode en milieu bicarbonaté, excès titré ensuite par l'anhydride arsenieux.

Vérification de la méthode :

pour 1,00 ml $\text{H}_3 \text{AsO}_4$ M/10 soit $10 \cdot 10^{-4}$ mole + 4 ml $\text{Na}_2 \text{MoO}_4$ M/10, nous retrouvons $0,996 \cdot 10^{-4}$ mole.

b) Dosage du molybdène en présence d'arsenic.

Nous utilisons la méthode suivante (43) : réduction, dans l'appareil ci-contre, de Mo^{6+} en Mo^{3+} par l'amalgame de zinc en milieu

H_2SO_4 1/9 et en atmosphère de CO_2 et réoxydation de Mo^{3+} en Mo^{6+} par Ce^{4+} en présence d'orthophénanthroline ferreuse après avoir ajouté CCl_4 pour séparer les phases. Dans le cas présent il est impossible de doser le molybdène sur le filtrat de l'arsenic, qui contient un excès d'hypophosphite capable de réduire lentement à froid Ce^{4+} . On est donc obligé de doser le molybdène en présence d'arsenic ; As^{5+} est réduit en As_0 par l'amalgame de zinc. Au niveau de cet amalgame on observe parfois un léger dégagement gazeux (vraisemblablement H_2). On élimine dans ce cas la surpression en ouvrant de temps à autre le robinet A. A la fin de la réduction, après avoir ajouté CCl_4 le dégagement gazeux cesse car la solution est séparée de l'amalgame. L'arsenic formé s'agglomère autour de l'amalgame, ainsi il ne gêne pas le dosage de Mo^{3+} par Ce^{4+} .

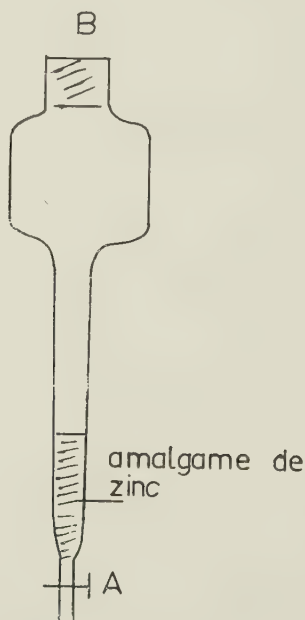


FIG. 22. — Schéma de l'ampoule utilisée pour la réduction.

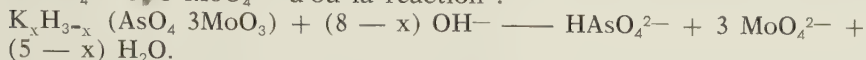
Pendant la réduction, on retourne l'ampoule de manière à amener le robinet A en haut. A la fin de la réduction, on remet l'ampoule dans sa position normale. On enlève le bouchon B, pour introduire CCl_4 puis la pointe de la burette contenant Ce^{4+} .

Vérification de la méthode :

Pour 2,00 ml de Na_2MoO_4 M/10 soit 2.10^{-4} mole + 3 ml H_3AsO_4 M/10, nous retrouvons $1,985.10^{-4}$ mole.

c) Dosage des alcalins (Na ou K) dans le cas des sels.

Soit $K_x H_{3-x} (AsO_4 3MoO_3)$ la formule du sel considéré. En titrant à chaud par NaOH ou KOH en présence de phénolphthaléine nous allons jusqu'à la décomposition totale du complexe. Il se forme donc $HAsO_4^{2-}$ et $3 MoO_4^{2-}$ d'où la réaction :



d) Détermination du degré de réduction dans le cas d'un produit de réduction.

Nous dissolvons m g de substance dans un excès de sulfate cérique qui réoxyde la substance. L'excès de Ce^{4+} est ensuite titré en retour par une solution de Fe^{2+} .

2) ANALYSE DE L'ACIDE TRIMOLYBDOARSENIQUE.

Pour 100 g d'acide :

As : 1,387 atomes-g

Mo : 4,15 atomes-g

Mo

d'où $\frac{\text{Mo}}{\text{As}} = 2,99$

As

Masse moléculaire de l'acide déterminée à partir de la quantité d'arsenic : 720 soit $H_3 (AsO_4 3MoO_3) \times H_2O$; dans ce cas $x = 8$ d'où la formule : $H_3 (AsO_4 3MoO_3) 8 H_2O$.

Nous trouvons un nombre de moles d'eau supérieur à celui décrit par ROSENHEIM (38) qui était de 6,5. Cette différence peut résulter du mode de séchage des cristaux. Dans notre cas le séchage s'est fait à l'air libre.

C — Étude de la neutralisation de l'acide
Vérification de la valence de l'anion

ROSENHEIM indique qu'au cours de la neutralisation, suivie par conductimétrie, il obtient un coude pour 2 OH^- par mole d'acide. Il trouve d'autre part que le virage de l'hélianthine se fait pour les mêmes proportions. Il a préparé les sels $M_2^1 H (AsO_4 3MoO_3) \times H_2O$ et $M_3^1 (AsO_4 3MoO_3) x' H_2O$ avec $M^1 = Na, K$.

Mlle VOISIN, en traçant la courbe pHmétrique de neutralisation, a constaté qu'à partir de pH 5, une addition de soude provoque une

forte élévation de pH, qui baisse ensuite pour se stabiliser. Ce phénomène, que l'on rencontre fréquemment dans la neutralisation des hétéropolyacides, correspond à une décomposition lente de l'acide sous l'effet des ions OH^- . On aboutit finalement à un mélange de HAsO_4^{2-} et 3 MoO_4^{2-} .

1) Nous allons tracer la *courbe pHmétrique de neutralisation instantanée*, c'est-à-dire en effectuant des mesures assez rapides pour que la décomposition lente de l'acide soit négligeable.

On dissout 1,96 g d'acide dans 100 ml d'eau. On agite la solution pendant la neutralisation avec un agitateur magnétique de manière à homogénéiser rapidement la solution. Le titre de la solution de soude est 1,13 N (fig. 23).

Nml NaOH	pH	Nml	pH	Nml	pH	Nml	pH
0	2,0	2,00	2,44	4,00	4,70	6,50	6,82
0,50	2,05	2,50	2,70	4,50	5,20	7,00	7,80
1,00	2,15	3,00	3,15	5,00	5,58	7,50	10,65
1,50	2,25	3,50	3,95	5,50	5,82	8,00	10,95
				6,00	6,25	8,50	11,15

La courbe obtenue ne permet pas de différencier les deux premières fonctions acides. On retrouve donc bien les résultats de ROSENHEIM. Le deuxième point d'inflexion, beaucoup plus net, se situe vers pH 9, et correspond à 7,10 ml de soude soit à 2,98 moles de soude par mole d'acide.

Nous confirmons l'existence de l'anion $(\text{AsO}_4 \ 3\text{MoO}_3)^{3-}$. Mais le sel trisodique correspondant est instable et subit avec le temps une décomposition partielle ou totale, ce qui nous amène à réétudier la préparation que ROSENHEIM avait réalisée dans les conditions assez particulières : concentration d'une solution contenant (en proportions) : 3 MoO_3 dissous dans 3NaOH, puis addition de 1 $\text{H}_3 \text{AsO}_4$, soit les proportions mêmes du sel à isoler.

Or ces proportions correspondent aussi au mélange d'une mole de trimolybdate 3 MoO_3 , Na_2O , $7\text{H}_2\text{O}$ (87) et d'une mole d'arsenate $\text{NaH}_2 \text{AsO}_4$, H_2O (88). ROSENHEIM ne donne que l'analyse chimique de la poudre blanche obtenue. Or cette analyse ne peut distinguer le mélange de 1 3 MoO_3 , Na_2O , $7\text{H}_2\text{O}$ plus 1 NaH_2AsO_4 , H_2O et une véritable combinaison $\text{Na}_3 (\text{AsO}_4 \ 3\text{MoO}_3) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, la différence entre les teneurs en eau est trop aléatoire.

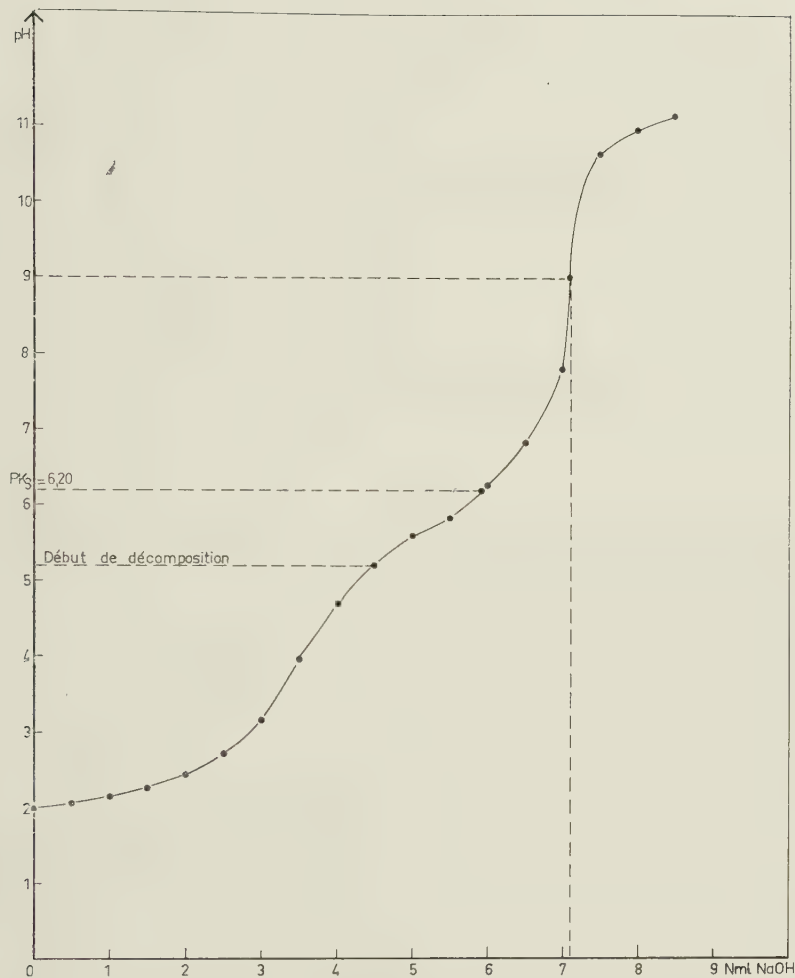


FIG. 23. — Courbe pHmétrique de neutralisation instantanée de l'acide trimolybdoarsénique dilué.

Il est donc nécessaire de comparer tant à l'état solide qu'en solution les propriétés du sel de ROSENHEIM (que nous désignerons par R) avec celles qu'aurait le mélange arseniate + trimolybdate si aucune combinaison n'avait lieu (mélange désigné par AM).

D — Étude du sel tribasique de l'acide trimolybdoarsénique

1) Préparation et analyse du sel trisodique de ROSENHEIM.

Nous utilisons la méthode de préparation décrite ci-dessus. L'analyse du sel obtenu donne les résultats suivants :

Pour 1.000 g de sel :

As : 1,28 atomes-g

Mo : 3,83 atomes-g

Na : 3,78 atomes-g

$$\text{d'où } \frac{\text{Mo}}{\text{As}} = 2,99 \quad \frac{\text{Na}}{\text{As}} = 2,96$$

Masse moléculaire déterminée à partir de la teneur en arsenic : 782, d'où la formule $\text{Na}_3 (\text{AsO}_4 \cdot 3\text{MoO}_3) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, formule qui concorde avec celle de ROSENHEIM.

2) Etude comparative du sel de ROSENHEIM R et du mélange AM.

Nous allons :

- a) étudier la réduction de R et AM en solution.
- b) comparer les résultats des analyses des produits de cristallisation obtenus à partir de solutions à rapports variables arseniate sur trimolybdate avec R.
- c) comparer les résultats des analyses des produits de précipitation par les ions K^+ et l'hydroxy 8 quinoléine dérivés de AM, avec R.
- d) étudier à l'état solide aux RX R et AM.
- e) étudier la neutralisation de l'acide trimolybdoarsénique concentré.
- f) suivre par étude pHmétrique l'action du trimolybdate sur l'arsenate.
- g) comparer l'action de la soude diluée sur R et AM et sur le sel trisodique fraîchement préparé à partir de l'acide.

a) *Etude de la réduction de R et AM.*

Comme nous le verrons par la suite, la réduction de l'acide trimolybdoarsénique à $\text{pH} > 2$ conduit à un produit violet. Les autres combinaisons molybdoarséniques connues donnent des produits bleus ; l'apparition de cette coloration violette peut donc être considérée comme caractéristique de l'anion trimolybdoarsénique. A pH 4 (solution tampon monochloracétique) le réducteur $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ conduit avec R et AM à une solution bleue. Nous pouvons conclure que R et AM se comportent d'une manière identique, et que R en solution *n'est pas en totalité* un sel de l'acide trimolybdoarsénique. Si on introduit R solide dans une solution contenant le tampon pH 4 et le réducteur $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$, on obtient une coloration violette autour du solide. R peut donc être à l'état solide un véritable trimolybdoarséniate.

b) *Isolement et analyse des produits de cristallisation de solutions à composition variable.*

Le sel R à l'état solide pouvant résulter d'une coprécipitation de A et de M on a cherché à éliminer cette éventualité en faisant cristalliser des solutions dans lesquelles le rapport $\frac{\text{NaH}_2 \text{AsO}_4}{3\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}} = \text{T}$ est variable. On a maintenu la concentration en trimolybdate constante. On a isolé les premiers cristaux formés.

Résultats des analyses : $\text{R}'_1 = \frac{\text{As}}{\text{Mo}}$ dans la solution mère. $\text{R}''_1 = \frac{\text{As}}{\text{Mo}}$ dans le précipité.

T	R'_1	R''_1
2	0,666	0,326
1,70	0,565	0,338
1,50	0,500	0,331
1,20	0,400	0,336
1,00	0,333	0,336
0,80	0,266	0,333
0,50	0,166	0,334

On peut donc conclure que le premier précipité qui apparaît correspond à un rapport $\frac{\text{As}}{\text{Mo}}$ constant, identique à celui de R. L'hypothèse de coprécipitation est donc à éliminer.

c) *Isolement et analyse des produits de précipitation par K^+ et l'hydroxy 8 quinoléine.*

— Précipitation par KCl saturé :

On a vérifié tout d'abord que A et M M/20 ne donnent pas séparément de précipité avec 50 ml de KCl saturé. Le mélange des deux conduit immédiatement à un précipité blanc.

Analyse de ce précipité : pour 1.000 g de substance :

As : 1,23 atomes-g

Mo : 3,83 atomes-g

K : 3,70 atomes-g

$$\text{d'où } \frac{K}{As} = 3,01 \quad \frac{Mo}{As} = 3,10$$

— Précipitation par le chlorhydrate d'hydroxy 8 quinoléine :

A M/20 : pas de précipité

M M/20 : pas de précipité

Le mélange des deux : précipité jaune.

Pour effectuer l'analyse de ce précipité jaune, on a commencé par attaquer ce sel par $H_2SO_4 + HNO_3$ concentrés. Ensuite As et Mo sont dosés par les méthodes habituelles. Résultats de l'analyse : pour 1.000 g de substance :

As : 1.008 atomes-g

Mo : 3,008 atomes-g

$$\text{d'où } \frac{Mo}{As} = 3,00$$

On peut donc conclure que A et M réagissent en solution pour donner R.

d) *Etude aux RX de R et AM à l'état solide.*

Les clichés DEBYE SCHERER effectués par Mlle BAGOUIN dans le laboratoire de M. le Professeur HEROLD sur le mélange $NaH_2 AsO_4 + 3 MoO_3$, Na_2O et sur le sel R sont différents. En effet, le cliché sur R correspond à une substance amorphe, alors que l'autre cliché correspond à un mélange de substances cristallisées.

e) *Neutralisation de l'acide trimolybdoarsénique concentré.*

Bien que la neutralisation de l'acide dilué ne laisse pas prévoir l'existence d'un sel tribasique stable, les nombreuses expériences précédentes⁴ confirment cette existence. Or ce sel R se prépare en milieu concentré. Il est donc nécessaire de vérifier si le comportement de l'acide est le même en milieu concentré qu'en milieu dilué.

10,90 g ($1,52 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide sont dissous dans 50 ml d'eau. Le titre de la solution de soude est 2,32 N. (fig. 24)

Nml NaOH	pH	Nml	pH	Nml	pH	Nml	pH
0	0,15	9,00	1,75	14,00	5,30	26,50	6,15
0,50	0,17	9,50	2,10	14,50	5,54	28,00	6,23
1,00	0,19	10,00	2,48	15,00	5,56	31,00	6,40
2,00	0,20	10,50	2,85	16,00	5,60	33,00	6,50
3,00	0,22	11,00	3,25	17,00	5,65	36,00	6,65
4,00	0,30	11,50	3,65	18,00	5,70	45,00	7,20
5,00	0,42	12,00	4,02	19,00	5,73	52,40	7,60
6,00	0,58	12,50	4,38	20,00	5,80	53,10	8,00
7,00	0,85	12,75	4,58	21,00	5,87	53,80	9,30
7,50	1,05	13,00	4,75	22,00	5,92	54,50	9,70
8,00	1,25	13,25	4,92	23,00	6,00	55,20	10,05
8,50	1,50	13,50	5,08	24,00	6,05	55,90	10,15
				25,00	6,12	56,60	10,25

On ne constate aucun retard dans l'établissement de l'équilibre, la décomposition du sel tribasique est donc en milieu concentré pratiquement instantanée. Il est impossible de neutraliser l'acide trimolybdoarsénique en milieu concentré en présence de phénolphthaléine sans aller jusqu'à la décomposition totale. Pour expliquer ce résultat et le relier à la neutralisation de l'acide dilué, il est nécessaire de déterminer l'influence de la concentration de la solution de soude. Pour cela, on a essayé de titrer 7,20 g d'acide dissous dans 30 ml d'eau par une solution de soude 0,200 N. On obtient un virage de la phénolphthaléine pour 145 ml de soude, ce qui correspond à 3 OH⁻ par mole d'acide, donc sans décomposition notable. L'acide trimolybdoarsénique se conduit donc vis-à-vis des bases d'une manière identique en milieu concentré et en milieu dilué. Seule la concentration de la solution de soude influence la vitesse de décomposition de l'acide.



FIG. 24. — Courbe pHmétrique de neutralisation de l'acide trimolybdoarsénique concentré.

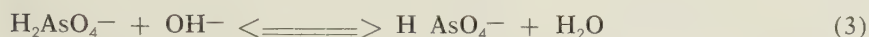
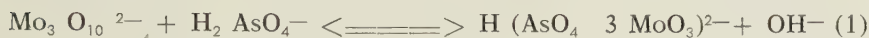
f) *Etude pHmétrique de l'action du trimolybdate sur l'arséniate.*

Une solution de A (NaH_2AsO_4) M/20 possède un pH de 4,16.

Une solution de M ($3\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}$) M/20 possède un pH de 4,48.

Le mélange de A et de M possède un pH de 5,35. De même le sel de ROSENHEIM R M/20 possède un pH de 5,35. En solution aqueuse ce mélange ne reste donc pas un simple mélange. On a un équilibre entre les constituants et le complexe X. En admettant que ce com-

plexe X soit l'anion $(\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{3-}$ on peut calculer les concentrations à l'équilibre des différents composés que renferme la solution.



On a déterminé au pHmètre la quantité d'ions OH^- nécessaire pour faire passer une solution de trimolybdate de pH 4,48 à 5,35. La détermination théorique est trop délicate dans ce cas, étant donnée la complexité des équilibres existant entre les différents composés molybdiques. On a trouvé 1,10 H^- par mole de trimolybdate. Cette valeur est indépendante de la concentration en trimolybdate; la solution se comporte donc comme un véritable tampon.



Nous connaissons :

$$\text{pK}_2 \text{ du couple } \text{H}_2 \text{ AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-} \quad 7,00 \quad (44)$$

pK_3 du couple $\text{H} (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{2-} / (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{3-}$ 6,20, valeur tirée de la courbe de neutralisation de l'acide trimolybdoarsénique dilué.

A l'équilibre nous avons :

$$(\text{H}^+) = \text{K}_2 \frac{\text{H}_2 \text{ AsO}_4^-}{\text{HAsO}_4^{2-}} = \text{K}_3 \frac{\text{H} (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{2-}}{(\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{3-}}$$

d'où

$$\frac{\text{H}_2 \text{ AsO}_4^-}{\text{H AsO}_4^{2-}} = 44,7, \quad \frac{\text{H} (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{2-}}{(\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{3-}} = 7,08$$

Soit $\text{C}_1 = \text{M}/20$ la concentration en arseniate et trimolybdate de départ et a la quantité d'ions OH^- libérée par la réaction (1).

On a alors :

$$a = (\text{C}_1 - a) \times 1,1 + \frac{a}{8,08} + \frac{\text{C}_1 - a}{45,7}$$

d'où $a = 0,028$.

d'où concentration en :

$(\text{AsO}_4 \ 3 \ \text{MoO}_3)^{3-}$	: 0,0035 M	H $(\text{AsO}_4 \ 3 \ \text{MoO}_3)^{2-}$	: 0,0245 M
HAsO_4^{2-}	: 0,0005 M	$\text{H}_2 \text{AsO}_4^-$	: 0,0215 M
$\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$	: 0,016 M		

A l'équilibre la solution renferme donc plus de 50 % de complexe trimolybdoarsénique. Tout concorde en faveur d'un équilibre en solution du type $\text{A} + \text{M} \rightleftharpoons \text{R}$

g) *Action de la soude diluée sur R et AM et sur le sel trisodique fraîchement préparé à partir de l'acide.*

Nous avons vu qu'en utilisant une solution de soude diluée il était possible de neutraliser l'acide trimolybdoarsénique à 3 OH^- par mole d'acide, en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Le virage ne tient que 30 à 40 secondes ce qui est largement suffisant pour faire un titrage. Il est donc possible de titrer les produits de décomposition, polymolybdate et arséniate, qui réagissent de suite à côté de ce complexe. Nous allons comparer les vitesses de réaction des ions OH^-

— sur l'anion $(\text{AsO}_4 \ 3 \ \text{MoO}_3)^{3-}$ fraîchement préparé à partir de l'acide trimolybdoarsénique

— Sur le sel R

— Sur le mélange $\text{A} + \text{M}$ (AM)

Sur le sel R et sur le mélange AM le virage de la phénolphtaléine ne se fait que lorsqu'on a versé la quantité de soude 0,200 N correspondant à la décomposition totale en MoO_4^{2-} et HAsO_4^{2-} . Dans les deux cas la *neutralisation est quasi instantanée*. Pour $5 \cdot 10^{-4}$ mole de R dissous dans le minimum d'eau le virage a lieu pour 12,50 ml de soude 0,200 N. De même le mélange de $5 \cdot 10^{-4}$ mole de AM le virage a lieu dans les mêmes conditions et pour le même volume de soude.

— sur l'anion $(\text{AsO}_4 \ 3 \ \text{MoO}_3)^{3-}$ fraîchement préparé : *action lente et progressive.*

7,20 g d'acide trimolybdoarsénique sont dissous dans un minimum d'eau et neutralisés en sel trisodique par 150 ml de soude 0,200 N. On amène la solution à 200 ml. On prélève pour chaque essai 10 ml de la solution précédente, qu'on titre rapidement par NaOH 0,200 N.

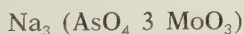
Temps	2 mn	4 mn	6 mn	8 mn	10 mn	12 mn	20 mn
NmlNaOH	0,6	1	1,10	1,25	1,42	1,55	2,10
% décomposé	4,8	8	8,8	10	11,3	12,4	16,8

Temps	30 mn	1 heure	2 heures	20 heures	90 heures
NmlNaOH	2,70	4,05	6,6	12,5	12,5
% décomposé	21,6	32,4	53	100	100

Nous constatons donc que la décomposition augmente progressivement et atteint 100 %. Donc une solution de R qui, à l'équilibre contient environ 50 % de R initial (c'est-à-dire d'anion $(\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)^{3-}$) réagit de suite sur la soude ; donc R réagit de suite sur la soude et n'est pas identique au sel trisodique de l'acide trimolybdoarsénique qui, dans les mêmes conditions de concentration, réagit beaucoup plus lentement. Le sel trisodique de l'acide évolue donc pour donner R comme le montrent les deux remarques suivantes :

Le pH de la solution du sel trisodique fraîchement préparé passe progressivement de 9 à 5,35.

Le réducteur $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ à pH 4 donne une coloration violette avec le sel trisodique fraîchement préparé. Au bout de quelques heures la réduction conduit directement à une coloration bleue. En appelant $\text{Na}_3 (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)$ le sel trisodique fraîchement préparé à partir de l'acide, le schéma ci-dessous représente les évolutions constatées.



Nous n'avons pas recherché si inversement R pouvait redonner $\text{Na}_3 (\text{AsO}_4 \text{ 3 MoO}_3)$ dans certaines conditions, ni poussé plus loin l'étude de ce cas d'isomérisation, qui semble devenir la règle chez les hétéropolyacides.

CONCLUSION

L'expérience montre qu'il existe bien en solution un trimolybdoarseniate trisodique R ou AM partiellement dissocié. Le composé R (sel de ROSENHEIM) se distingue du sel trisodique $\text{Na}_3 (\text{AsO}_3 \text{ A } \text{MoO}_4)$ obtenu par neutralisation en solution diluée de l'acide trimolybdoarsenique.

a) par son action sur le réactif $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$

b) par sa vitesse de décomposition par les ions OH^- pratiquement instantanée alors que celle de $\text{Na}_3 (\text{AsO}_4 \text{ 3 } \text{MoO}_3)$ est lente.

Il existe donc deux associations trimolybdoarseniques à propriétés différentes constituant un nouveau cas d'isomérisie dans la chimie des hétéropolyacides. Dans le cas du sel R, il n'est pas démontré que le sel trisodique de ROSENHEIM est le sel neutre de l'acide trimolybdoarsenique.

II — EVOLUTION DE L'ACIDE TRIMOLYBDOARSENIQUE EN SOLUTION

Dès le début de notre étude, nous avons remarqué qu'une solution de cet acide jaunissait par vieillissement ou par chauffage et conduisait alors par réduction à un composé bleu au lieu d'un composé violet. De même les solutions d'acide dans l'éther ou le dioxane donnaient des résultats semblables. Comme il existe plusieurs hétéropolyacides dérivés de As^{5+} (45) plus riche en molybdène, il nous a paru intéressant d'isoler ce produit de transformation.

A) Essai d'isolement direct du composé jaune par précipitation avec des cations lourds comme Ag^+ , Pb^{++} .

Nous préparons ce composé en chauffant la solution d'acide trimolybdoarsénique. Nous ajoutons après refroidissement un excès de nitrate de plomb ou de nitrate d'argent. Nous constatons alors les phénomènes suivants :

Au moment du mélange, le précipité est jaune, puis progressivement la couleur passe au blanc définitivement. L'analyse de ce composé indique 3 Mo pour 1 As. Ce précipité est donc soit du trimolybdoarséniate, soit un mélange d'arséniate et de trimolybdate résultant d'une coprécipitation. Il n'est donc pas possible d'isoler directement le composé d'évolution de l'acide trimolybdoarsénique.

B) Isolement après réduction par l'acide ascorbique.

Nous avons vérifié tout d'abord que l'acide ascorbique n'avait aucune action immédiate (temps inférieur à 1 H.) sur la solution d'acide trimolybdoarsénique fraîchement préparée ; par contre la solution jaune donne instantanément un produit de réduction bleu. En réduisant le composé jaune par l'acide ascorbique on peut donc stabiliser ce composé mais il n'est pas exclu que la réduction modifie la structure de ce composé jaune. On prépare comme précédemment le composé jaune par chauffage. On réduit ensuite ce composé par un excès d'acide ascorbique à chaud. Pour 14,4 g d'acide (soit $2 \cdot 10^{-2}$ mole) on ajoute 30 ml d'eau et à l'ébullition environ 10,5 g d'acide ascorbique (soit $6 \cdot 10^{-2}$ mole). Au bout d'une demi-heure de refroidissement, à l'abri de l'air, on précipite le composé bleu soit par 100 ml d'acide perchlorique concentré soit par 200 ml de chlorhydrate d'hydroxy 8 quinoléine 0,5 M. Dans le cas de la précipitation par HClO_4 , on n'obtient qu'un rendement de 50 % car le produit formé, très soluble dans l'eau, est entraîné dans les eaux du lavage très rapide sur verre fritté.

Résultats de l'analyse pour 1.000 g de substance :

As : 0,602 atome-g	Mo : 6,03 atomes-g	Degré de réduction : 2,37 F
0,598 atome-g	6,00 atomes-g	Degré de réduction : 2,33 F
d'où		
$\frac{\text{Mo}}{\text{As}} = 10$	$\frac{\text{F}}{\text{As}} = 3,90$	

Masse moléculaire approchée en admettant 1 As par mole : 1660

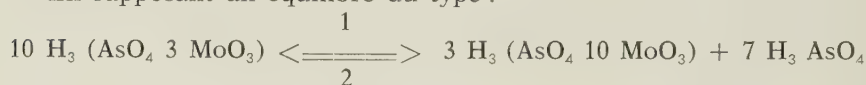
Analyse du sel d'hydroxy 8 quinoléine :

On commence l'analyse par une attaque sulfonitrique terminée par quelques gouttes d'acide perchlorique. Cette attaque oxydante a pour but de brûler les matières organiques.

Pour 1.000 g de substance :

As : 0,422 atome-g	Mo : 4,24 atomes-g
0,418 atome-g	4,24 atomes-g
d'où	
$\frac{\text{Mo}}{\text{As}} = 10,05$	Masse moléculaire approchée : 2.370

En supposant un équilibre du type :



nous allons vérifier que la réaction (1) est complète par suite de la réduction par l'acide ascorbique. En effet dans le cas d'une réaction totale on doit obtenir 0,3 mole d'acide 10 molybdoarsénique pour 1 mole d'acide trimolybdoarsénique.

d'où

$$q = \frac{\text{quantité d'acide trimolybdoarsénique de départ}}{\text{quantité d'acide 10 molybdoarsénique décellé sous forme de bleu}} = 3,33$$

On va déterminer cette valeur de q par colorimétrie en établissant successivement le spectre du bleu isolé par HClO_4 et le spectre du bleu obtenu directement en solution à partir d'acide trimolybdoarsénique chauffé et d'acide ascorbique.

C) Spectre du bleu isolé par l'acide perchlorique (spectre (1) fig. 25).

364,1 mg de bleu de masse moléculaire 1660 sont dissous dans 100 ml d'eau en présence de 1 g d'acide ascorbique pour maintenir

une atmosphère réductrice. Puis pour une dilution de 50 soit $C_1 = 4,38.10^{-5}$ mole/l on établit le spectre avec le spectrophotomètre JEAN et CONSTANT qui ne donne que des mesures relatives et arbitraires d'absorption D. Dans toutes nos mesures nous avons retranché directement la valeur du blanc qui est très faible.

λ (en Å)	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	24	5750	68	7250	88	8750	122
4250	18	6000	74,5	7500	93	9000	105,5
4500	20,5	6250	78	7750	103,5	9250	73
4750	27	6500	80	8000	116	9500	52,5
5000	32	6750	82,5	8250	127	9750	36
5250	42	7000	85	8500	129	10000	27,5
5500	56,5						

Pour $\lambda = 7000$ Å nous avons vérifié que ce composé en solution suivait la loi de LAMBERT BEER

C en mole /l	D	D/C
$2,19.10^{-5}$	42	$19,2.10^5$
$4,38.10^{-5}$	84,5	$19,3.10^5$
$6,57.10^{-5}$	126	$19,2.10^5$
$8,76.10^{-5}$	168,5	$19,2.10^5$

D) Spectre du bleu obtenu directement en solution à partir de l'acide trimolybdoarsénique chauffé et d'acide ascorbique (spectre (2) fig. 25).

637,0 mg d'acide trimolybdoarsénique sont dissous dans environ 100 ml d'eau en présence de 2 g d'acide ascorbique. Nous chauffons rapidement jusqu'à ébullition puis après refroidissement nous ramenons le volume à 100 ml. Nous diluons 50 fois la solution pour établir le spectre, d'où la concentration en acide $C_2 = 1,77.10^{-4}$ mole/l

λ (en Å)	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	30	5750	71	7250	107	8750	138
4250	23	6000	79	7500	115,5	9000	120
4500	25	6250	86,5	7750	126	9250	85
4750	32	6500	92	8000	139,5	9500	62
5000	38	6750	95,5	8250	152	9750	42
5250	46	7000	100,5	8500	153	10000	31,5
5500	60						

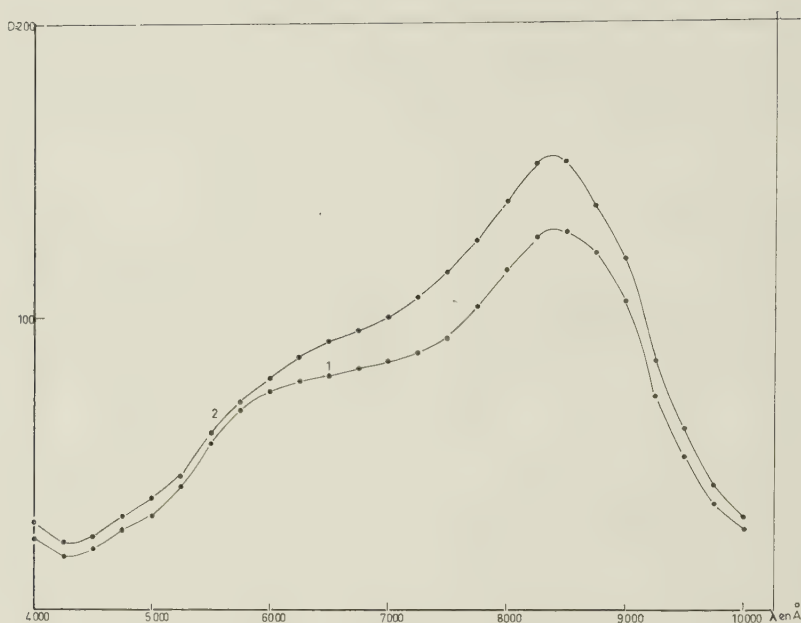


FIG. 25. — Spectres des bleus obtenus à partir de l'acide trimolybdoarsénique chauffé et réduit par l'acide ascorbique.

Ces deux spectres sont bien identiques, ils présentent tous deux une bande d'absorption aux environs de $\lambda = 7000 \text{ \AA}$ et un maximum pour $8400 \text{ \AA}$

Pour le spectre (1) $\lambda = 7000 \text{ \AA}$ $D_1 = 85$

$C_1 = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$ $\lambda = 8400 \text{ \AA}$ $D'_1 = 131$

Pour le spectre (2) $\lambda = 7000 \text{ \AA}$ $D_2 = 100,5$

$C_2 = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ $\lambda = 8400 \text{ \AA}$ $D'_2 = 155$

Si nous posons $D = k C$ nous avons

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{D'_2}{D'_1}$$

C'^2 représentant la concentration en acide 10 molybdoarsénique réduit pour le spectre (2) $q = \frac{C_2}{C'_2}$

$$C'^2 = C_1 \frac{D_2}{D_1} = C_1 \frac{D'_2}{D'_1} \text{ d'où } q = \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{D'_1}{D'_2}$$

$$q = \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{4,38 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{85}{100,5} = 3,43$$

$$= \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{4,38 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{131}{155} = 3,41$$

On peut donc considérer que la réaction (1) est totale, c'est-à-dire que l'acide ascorbique a déplacé complètement l'équilibre dans le sens (1).

E) Evolution des spectres.

Les spectres (1) et (2) évoluent à la concentration utilisée au spectrophotomètre. Au bout de 2 heures en présence d'un excès d'acide ascorbique, le spectre (1) donne pour $\lambda = 7000 \text{ \AA}$ $D = 71,5$;

$$\lambda = 8500 \text{ \AA} \quad D = 146$$

De même le spectre (2) donne au bout de deux heures (spectre (3) fig. 26) :

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	23,5	5750	60	7250	100	8750	125
4250	18	6000	70	7500	123	9000	75,5
4500	19,5	6250	78,5	7750	142	9250	50
4750	26	6500	82,5	8000	162	9500	33
5000	31	6750	83,5	8250	172	9750	22,5
5250	37,5	7000	86	8500	171	10000	16
5500	48						

$$\text{Au bout de quatre heures } D_{7000} = 85 \quad D_{8500} = 170,5$$

De même en faisant agir directement l'acide ascorbique à froid sur l'acide trimolybdoarsénique on obtient progressivement une solution bleue dont voici le spectre établi après 10 heures de mélange (Spectre (4), fig. 26).

Pour $C = 1,77 \cdot 10^{-4}$ mole/l

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	23,2	5750	60	7250	100	8750	126
4250	18	6000	69,5	7500	124	9000	76
4500	19,6	6250	78	7750	143	9250	50
4750	26	6500	83	8000	161	9500	34
5000	31	6750	83,7	8250	172	9750	23
5250	37	7000	86,5	8500	170,5	10000	17
5500	48						

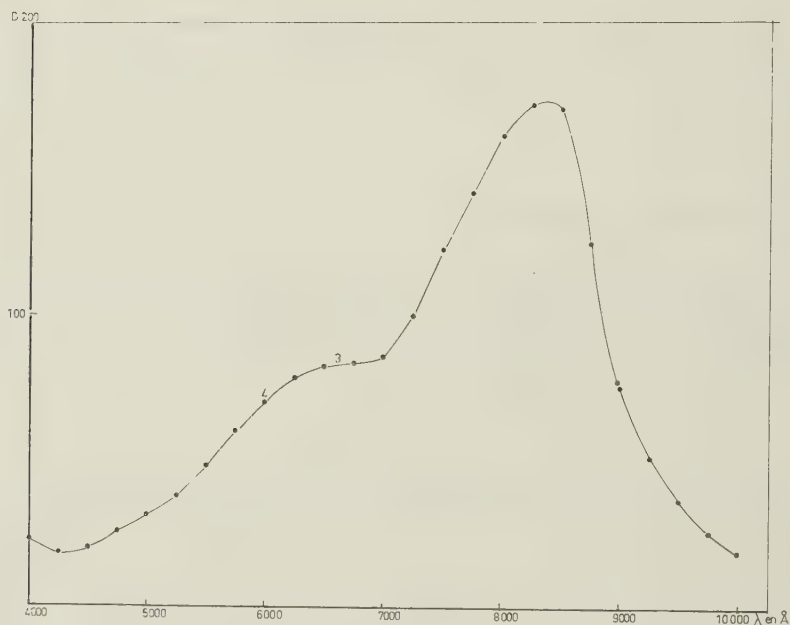


FIG. 26. — Spectres (3) et (4).

Les spectres (3) et (4) sont donc identiques mais différents des spectres (1) et (2). Il est donc nécessaire d'isoler le composé correspondant à ces spectres (3) et (4).

F) Isolement de ce composé correspondant aux spectres (3) et (4).

A 14,4 g d'acide trimolybdoarsénique dissous dans 50 ml d'eau nous ajoutons 10,5 g d'acide ascorbique. Au bout de 24 h. nous précipitons le composé par le chlorhydrate d'hydroxy 8 quinoléine. Après attaque sulfonitrique, les analyses donnent les résultats suivants :

Pour 1000 g de substance : As : 0,425 atome-g Mo : 4,20 atomes-g
 : 0,420 atome-g : 4,25 atomes-g
 : 0,421 atome-g : 4,25 atomes-g
 d'où Mo/As = 9,9 10,1 10,1

Ce composé correspond donc à un rapport Mo/As = 10

Les spectres (1) et (2) et les spectres (3) et (4) correspondent donc à deux composés dans lesquels le rapport Mo/As est identique. Nous avons donc deux isomères. Cette conclusion n'est valable que si on suppose que le degré de réduction est le même dans les deux bleus.

G) Etude sommaire de la vitesse de transformation de l'acide trimolybdoarsénique en solution aqueuse.

Etant donné que nous allons par la suite étudier les propriétés de l'acide en solution aqueuse, il est nécessaire de connaître très approximativement la durée de stabilité de cet acide. Pour étudier cette stabilité en fonction du temps, il est nécessaire de choisir une réaction particulière qui mette en évidence soit l'acide non transformé, soit l'acide transformé. La coloration jaune du composé transformé 10 molybdoarsénique pourrait permettre *a priori* de suivre la transformation, mais les variations d'absorption sont trop faibles en milieu dilué pour être observées au photocolorimètre JEAN et CONSTANT.

Comme réaction, nous avons choisi la réduction par l'acide ascorbique en milieu NaCl 2M. Seul est réduit de suite, l'acide 10 molybdoarsénique. Nous mesurons l'absorption 5 minutes après avoir ajouté l'acide ascorbique en excès à une partie aliquote de la solution mère. Le milieu NaCl 2M ralentit la transformation pendant ces 5 minutes (comme nous le verrons par la suite). Comme l'acide ascorbique risque de déplacer l'équilibre, l'absorption mesurée correspond à une valeur minima du degré de décomposition.

1) Acide trimolybdoarsénique M/10.

Concentration de la solution soumise au spectrocolorimètre pour rester dans les limites de l'appareil : M/10000.

Temps (en heures)	1	2	3	4	24
D ($\lambda = 7250 \text{ \AA}$)	1,50	3	4,2	6	30
% transformé	2,7	5,3	7,4	10,6	53

Le pourcentage d'acide transformé a été calculé en se basant sur la valeur théorique de D = 56,5 pour une transformation complète.

2) *Acide trimolybdoarsénique M/20*

Temps (en heures)	1	2	3	4	24
D ($\lambda = 7250 \text{ \AA}$)	2	3,7	5	7	37
% transformé	3,5	6,5	8,8	12,4	65

3) *Acide trimolybdoarsénique M/100*

Temps (en heures)	1	2	3	4	24
D ($\lambda = 7250 \text{ \AA}$)	5	9	14	19	42
% transformé	8,8	16	25	33,5	74

4) *Acide trimolybdoarsénique M/200*

Temps (en heures)	1	2	3	4	24
D ($\lambda = 7250 \text{ \AA}$)	5,8	10,9	15,4	20	47
% transformé	10,2	19,3	27,2	35,4	83

5) *Influence de la force ionique*

Acide trimolybdoarsénique M/100 + NaCl M

Temps (en heures)	1	2	3	4	24
D ($\lambda = 7250 \text{ \AA}$)	1,5	3	4,4	6,2	28
% transformé	2,7	5,3	7,8	11	49,5

Nous pouvons donc conclure que la stabilité de l'acide trimolybdoarsénique augmente avec la concentration de cet acide et avec la force ionique de la solution, et que la décomposition est déjà notable au bout d'une heure pour des concentrations généralement utilisées.

III — ETUDE DE LA REDUCTION DE L'ACIDE TRIMOLYBDOARSENIQUE

Mlle VOISIN (41) n'a obtenu par potentiométrie avec TiCl_3 comme réducteur à pH 1 que des résultats très qualitatifs. La courbe ne présente, en effet, aucun point d'inflexion net. Mais elle a remarqué que la solution était de couleur bleue. D'autre part, en utilisant le réducteur $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ à pH 3 ou 4, elle a constaté que la solution finale était violette et que l'existence préalable du « type » de l'acide était nécessaire pour obtenir cette coloration. Par isolement sous forme de sel de quinoléine, elle a pu déterminer approximativement la composition de ce produit violet : à savoir 3 Mo pour 1 As et 1 F. pour 1 As. Nous allons donc reprendre cette étude. Nous suivrons la réduction par la méthode ampérométrique définie dans la première partie de ce travail. Nous effectuerons cette réduction de l'acide par TiCl_3 pour 2 pH : 1 et 2,3.

1) Réduction par TiCl_3 en milieu chlorhydrique N/10 (fig. 27).

Dans la cellule nous réalisons le mélange suivant :

213,0 mg d'acide trimolybdoarsénique

20 ml HCl N.

180 ml eau

Titre de TiCl_3 : 0,0463 N.

Différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes indicatrices : 50 mV.

Sensibilité du microampèremètre : 10 microampères pour 100 graduations.

L'équilibre est lent à s'établir. Aussi avons-nous été obligés d'attendre plusieurs minutes entre chaque mesure.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I	Nml	I
0	0,2	2,25	51,5	4,50	63,7	6,65	24
0,25	5,5	2,50	55	4,75	62,5	6,80	22,5
0,50	11	2,75	57,5	5,00	59	7,00	21,5
0,75	17	3,00	59,7	5,25	53,5	7,25	21
1,00	23	3,25	61	5,50	48,5	7,50	21
1,25	29	3,50	62,5	5,75	41,5	7,75	21
1,50	35,5	3,75	63,5	6,00	35,5	8,00	21
1,75	41	4,00	64,5	6,25	29,5	8,25	21
2,00	47	4,25	64,2	6,50	26	10,00	21

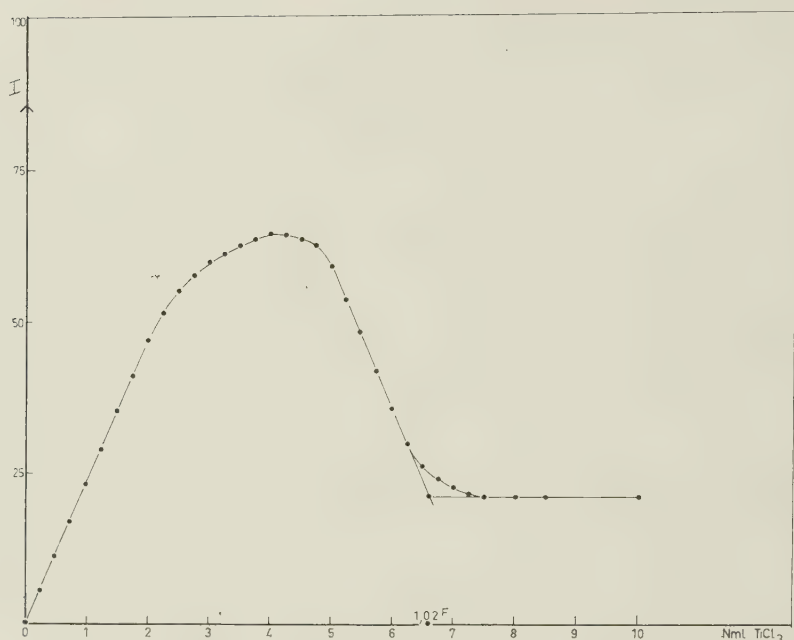


FIG. 27. — Réduction ampérométrique de l'acide trimolybdoarsénique par TiCl_3 à pH 1.

La solution bleuit dès le début de la réduction. Le point d'équivalence se situe à 6,60 ml, ce qui correspond à 1,02 F. par mole d'acide trimolybdoarsénique.

Spectre de cette solution bleue.

Nous réduisons 114,5 mg d'acide trimolybdoarsénique par 3,50 ml de TiCl_3 0,0463 N + 100 ml HCl N. Nous amenons à 1 l. Au bout de 5 minutes de réduction nous ajoutons 200 mg d'acide ascorbique avant de soumettre la solution au spectrocoulorimètre. L'acide Ascorbique empêche la réoxydation par l'air pendant les mesures.

Concentration en acide trimolybdoarsénique : $1,59 \cdot 10^{-4}$ M (spectre (5), fig. 28).

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	26	5750	56	7250	96	8750	112
4250	20	6000	64	7500	113	9000	76
4500	21	6250	73	7750	132	9250	52
4750	27,50	6500	76	8000	148	9500	37
5000	31	6750	77,4	8250	160	9750	26
5250	36,5	7000	82	8500	158	10000	20
5.500	46,5						

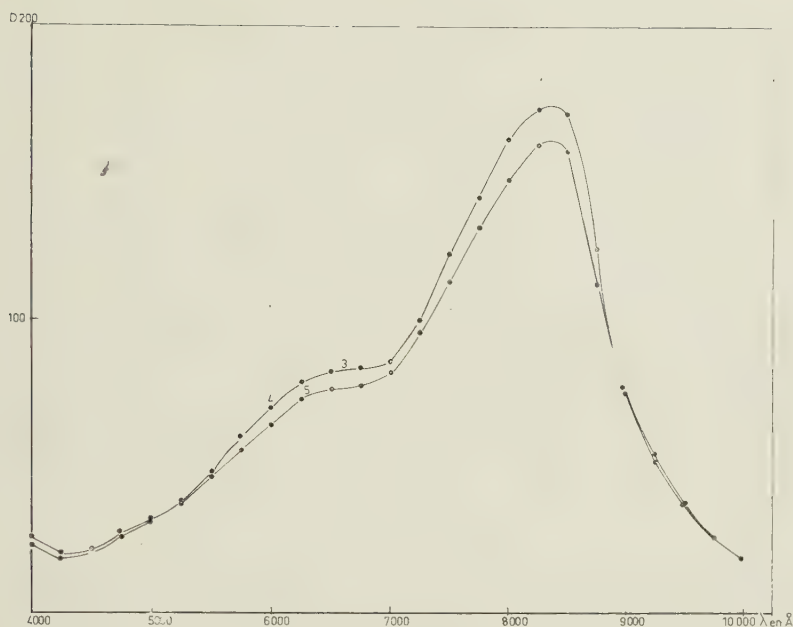


FIG. 28. — Spectre (5). Comparaison avec les spectres (3) et (4).

Ce spectre (5) est identique aux spectres (3) et (4). Ce composé bleu correspond donc à un produit de réduction de l'acide 10 molybdoarsénique. La réduction à ce pH observée par ampérométrie ne correspond donc pas à celle de l'acide trimolybdoarsénique. Comme nous le verrons par la suite le pH très acide et la faible force ionique de la solution ont considérablement diminué la stabilité du produit violet résultant de la réduction de l'acide trimolybdoarsénique.

2) Réduction par TiCl_3 en milieu tampon monochloracétique pH 2,3 (fig. 29).

Dans la cellule nous réalisons le mélange suivant :

206,0 mg d'acide trimolybdoarsénique.

50 ml tampon pH 2,3 2 M en acide monochloracétique

50 ml NaCl 4 M

100 ml eau

Différence de potentiel appliquée : 50 mV.

Sensibilité : 10 microampères pour 100 graduations.

Titre de TiCl_3 : 0,0465 N.

Nml TiCl_3	I	Nml	I	Nml	I
0	0	3,50	73,5	6,25	17,5
0,50	11	4,00	79,5	6,50	17,5
1,00	21,5	4,50	79	7,00	17,5
1,50	33,5	5,00	74,5	7,50	17
2,00	45	5,50	57	8,00	17,5
2,50	56	5,75	40,5	10,00	17,4
3,00	66	6,00	24	15,00	17,5

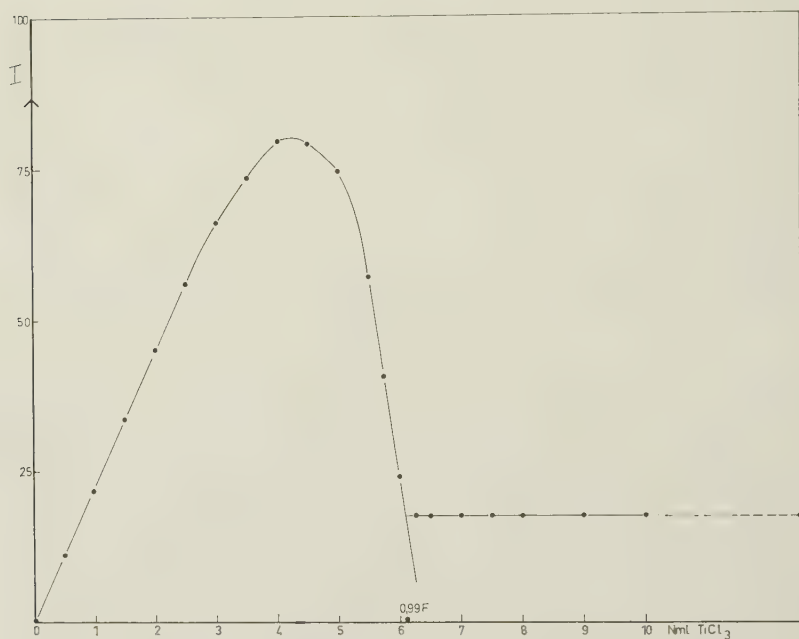


FIG. 29. — Réduction ampérométrique de l'acide trimolybdoarsénique par TiCl_3 à pH 2,3.

Dès le début de la réaction la solution est violette. Le point d'équivalence se situe à 6,10 ml de TiCl_3 , ce qui correspond à 0,99 F. par mole d'acide.

IV — ETUDE ET ISOLEMENT DU COMPOSE VIOLET

A) Préparation.

Comme nous le verrons par la suite, ce produit violet se transforme d'une manière irréversible en fonction du temps en produit bleu. La vitesse de cette transformation croît quand le pH et la force ionique diminuent. Cette transformation irréversible exclut toute préparation à partir des constituants à savoir : (Mo^{5+} , 2Mo^{6+} , As^{5+}), résultat constaté par Mlle VOISIN. Pour préparer le produit violet il est donc nécessaire de choisir un réducteur qui, d'une part, réagisse rapidement sur l'acide et, d'autre part, donne une forme oxydée qui ne soit pas entraînée par les ions K^+ qui serviront à précipiter le produit violet à pH 3.

Lors de l'étude physicochimique de la réduction de cet acide nous avons utilisé TiCl_3 comme réducteur. Dans le cas présent, ce réducteur est peu pratique car d'une part, il dilue la solution et d'autre part, Ti^{4+} s'hydrolyse à pH 3. Nous entraînons donc un peu de Ti^{4+} dans le composé violet. Quant à $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$, la réduction est assez lente et d'autre part nous risquons d'entraîner le sel de potassium de l'acide éthylène-diamine tétracétique. Nous avons choisi comme réducteur l'amalgame de zinc.

1) Préparation de l'amalgame de zinc.

Nous chauffons légèrement le mélange suivant : 200 à 300 g de mercure, n atome-g de zinc, 10 ml d'eau + 2 ml HCl N/100. Lorsque tout le zinc est amalgamé, nous lavons l'amalgame à l'eau. La quantité n atome-g de zinc est liée à la quantité m mole d'acide trimolybdoarsénique par la stoechiométrie de la réaction d'oxydoréduction suivante :



2) Réduction de l'acide.

Nous effectuons la réduction à pH 3 dans un tampon monochloracétique (sel de Na) 2 M en acide. Pour un amalgame comprenant 531 mg de zinc soit 8.10^{-3} atome-g nous ajoutons 11,4 g d'acide trimolybdoarsénique soit $1,58.10^{-2}$ mole et 50 ml de tampon. Nous agitons énergiquement le mélange pendant 3 à 4 minutes à l'abri

de l'air. La réduction doit être complète sinon on entraînera dans la précipitation l'acide non réduit. C'est la raison pour laquelle le zinc est en excès de 1 à 2 % par rapport à l'acide trimolybdoarsénique.

3) Précipitation du composé violet obtenu par KNO_3

Nous avons choisi KNO_3 plutôt que KCl ou K_2SO_4 car ces deux derniers sels donnent de très légers précipités blancs qui sont sans aucun doute $Hg_2 Cl_2$ ou $Hg_2 SO_4$ très peu solubles. D'autre part, à pH 3 l'emploi de KNO_3 est possible, ce que nous avons vérifié expérimentalement, car le pouvoir oxydant de NO_3^- n'est pas suffisamment prononcé pour réoxyder le composé violet qui est à l'état de précipité. Nous ajoutons donc 100 ml d'une solution 2 M de KNO_3 . Après filtration, lavage rapide à l'eau puis à l'alcool éthylique, puis séchage qui doit être rapide également, car ce composé violet à l'état humide a tendance à bleuir.

Le rendement obtenu est de l'ordre de 70 %. Nous avons vérifié que dans les conditions de l'expérience, les produits bleus de transformation du composé violet et de l'acide trimolybdoarsénique réduit ne précipitaient pas.

B) Analyse du composé violet.

Nous utilisons les méthodes précédentes de dosage pour l'arsenic et le molybdène. Pour doser le potassium par alcalimétrie, nous réoxydons au préalable le composé par l'ozone. Nous déterminons le degré de réduction en réoxydant le composé par un excès de sulfate cérique, excès que nous titrons en retour par Fe^{2+} .

Résultats : pour 1.000 g de substance.

As	1,39	1,38	1,365	1,36
Mo	4,10	4,10	4,08	4,08
K	2,69	2,71	2,68	2,70
Mo/As	2,95	2,97	3,00	3,00
F/As	0,982	0,985	0,987	1,00
K/As	1,94	1,97	1,97	1,99

Masse moléculaire : 730

Nous pouvons donc conclure que, comme l'acide trimolybdoarsénique, le composé violet, qui en dérive, correspond à un rapport Mo/As = 3. Pour vérifier que ce composé a gardé le « type » de l'acide dont il dérive nous avons effectué l'expérience suivante : Partant du composé violet en solution tampon pH 3 nous réoxydons

ce composé par une goutte d'eau oxygénée. Nous le réduisons à nouveau par le mélange $\text{Fe}^{2+} + \text{Y}^{4-}$. Nous retombons sur le composé violet. Nous pouvons conclure qu'il y a conservation du « type ». En réoxydant par l'eau oxygénée, nous avons régénéré l'acide trimolybdoarsénique de départ qui redonne alors par réduction le composé violet.

V — PROPRIETES DU COMPOSE VIOLET EN SOLUTION AQUEUSE

A) Spectre d'absorption (fig. 30).

Nous dissolvons 18,3 mg de composé violet à froid dans 30 ml de tampon pH 3 + 2 g NaCl + 1 g d'acide ascorbique (pour empêcher la réoxydation à l'air). NaCl sert à augmenter la force ionique de manière à stabiliser ce complexe. Nous amenons le volume à 100 ml. Concentration du composé violet : M/4000.

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	56	5400	85	6750	15	8500	6
4250	41	5500	83	7000	10,5	8750	6
4500	36	5750	65	7250	9	9000	6
4750	38	6000	48	7500	8	9250	6
5000	61	6250	29	7750	7	9500	6
5250	80	6500	20	8000	6	9750	6
				8250	6	10000	6

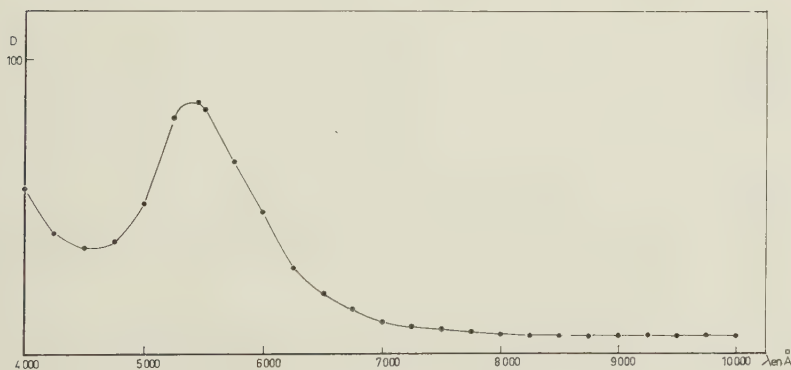


FIG. 30. — Spectre du composé violet.

Le spectre présente un maximum d'absorption pour $\lambda = 5400 \text{ \AA}$. Au delà l'absorption décroît très rapidement pour se fixer finalement à une valeur très faible.

B) Valence de l'anion violet (fig. 31).

Comme la réduction de l'acide trimolybdoarsénique peut s'effectuer soit par le départ d'un oxygène pour deux moles d'acide soit par la fixation d'un proton H^+ , processus habituellement rencontré dans la réduction des hétéropolyacides (7), il paraît nécessaire de déterminer la valence de l'anion violet en traçant sa courbe de neutralisation pHmétrique.

Nous libérons tout d'abord l'acide violet à partir du sel bipotasique en ajoutant 2 H^+ ($H_2 SO_4$) par mole de sel. Nous effectuons ensuite sous azote une neutralisation rapide, étant donnée la stabilité réduite de ce composé.

Nml NaOH	pH	Nml	pH	Nml	pH	Nml	pH
0,200 N							
0	3,07	1,50	3,60	3,00	6,00	4,50	10,05
0,25	3,10	1,75	3,88	3,25	6,60	4,75	10,20
0,50	3,13	2,00	4,30	3,50	7,55	5,00	10,30
0,75	3,20	2,25	4,90	3,75	8,80	6,00	10,50
1,00	3,31	2,50	5,47	4,00	9,50		
1,25	3,43	2,75	5,70	4,25	9,85		

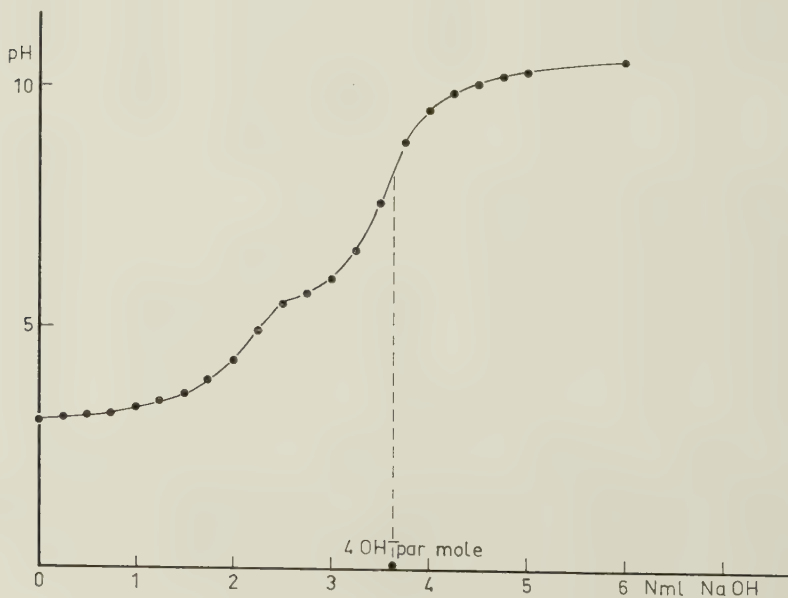


Fig. 31. — Courbe de neutralisation du composé violet.

La courbe présente deux inflexions assez mal définies. La première correspond sensiblement, comme dans le cas de l'acide trimolybdoarsénique, à 2OH^- par mole. La deuxième correspond à 4OH^- par mole, au lieu de 3OH^- dans le cas de l'acide trimolybdoarsénique. L'acide violet contient donc une fonction acide de plus que l'acide trimolybdoarsénique. L'anion violet a donc pour formule $(\text{AsO}_4 \ 3 \ \text{MoO}_3)^{4-}$. Comme nous avons AsO_4^{3-} , nous avons nécessairement $3 \ \text{MoO}_3^-$ c'est-à-dire $2 \ \text{Mo}_{\text{VI}}\text{O}_3 \ 1 \ \text{Mo}_{\text{V}}\text{O}_3$ ou $\text{MoO}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{MoO}_2(\text{OH})$ avec l'H ionisable.

Nous pouvons donc écrire l'anion violet $(\text{AsO}_4 \ 2 \ \text{Mo}_{\text{VI}}\text{O}_3 \ \text{Mo}_{\text{V}}\text{O}_3)^{4-}$

La réduction de l'acide trimolybdoarsénique s'est donc faite selon le processus suivant :



La formule du sel violet de potassium isolé a pour formule :

$\text{K}_2 \ \text{H}_2 (\text{AsO}_4 \ 2 \ \text{Mo}_{\text{VI}}\text{O}_3 \ \text{Mo}_{\text{V}}\text{O}_3) \times \text{H}_2 \text{O}$ avec x de l'ordre de 4 (déterminé à partir de la masse moléculaire).

C) Evolution de ce composé violet en solution aqueuse.

En solution aqueuse ce composé se transforme assez rapidement en composé de couleur bleue. Nous étudierons par la suite la vitesse de cette transformation en fonction des différents facteurs qui interviennent. Cette transformation peut correspondre :

a) soit à une réoxydation du composé violet,

b) soit à une transformation du « type » de l'anion sans réoxydation, transformation comparable à celle de l'acide trimolybdoarsénique. Pour éliminer la solution (a) nous allons vérifier qu'il y a conservation du degré de réduction.

— Qualitativement nous avons remarqué que cette transformation se faisait également en atmosphère d'azote ou en présence d'un excès d'acide ascorbique. Dans ce cas il est peu probable qu'il y ait réoxydation.

— Nous dissolvons dans 10 ml $\text{H}_2 \text{SO}_4 \ \text{N} \ 365 \text{ mg}$ de composé violet. La solution bleuit presque instantanément. Au bout de 5 minutes, nous titrons par $\text{Ce}^{4+} \ 0,0835 \ \text{N} : 6 \text{ ml}$.

Nombre de faraday introduit : 5.10^{-4}

Nombre de faraday retrouvé : 5.10^{-4}

Il y a donc conservation du degré de réduction. La transformation correspond très certainement à un changement du « type », ce que nous allons vérifier par l'étude du spectre d'absorption et l'isolement de ce composé d'évolution.

D) Spectre du bleu d'évolution du composé violet (spectre (6), fig. 32).

98,8 mg de composé violet sont dissous dans 100 ml H_2SO_4 N/10. Nous ajoutons 200 mg d'acide ascorbique pour empêcher toute réoxydation. Au bout de 3 H. nous diluons 10 fois la solution et nous en prenons le spectre. Concentration en composé violet : $1,35 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
4000	23	5500	40	7000	68	8500	135
4250	18	5750	49	7250	77	8750	109
4500	19,5	6000	56,5	7500	88	9000	78
4750	23	6250	62	7750	107	9250	55
5000	26	6500	64,5	8000	124	9500	38
5250	31,5	6750	65,5	8250	137	9750	26
						10000	20

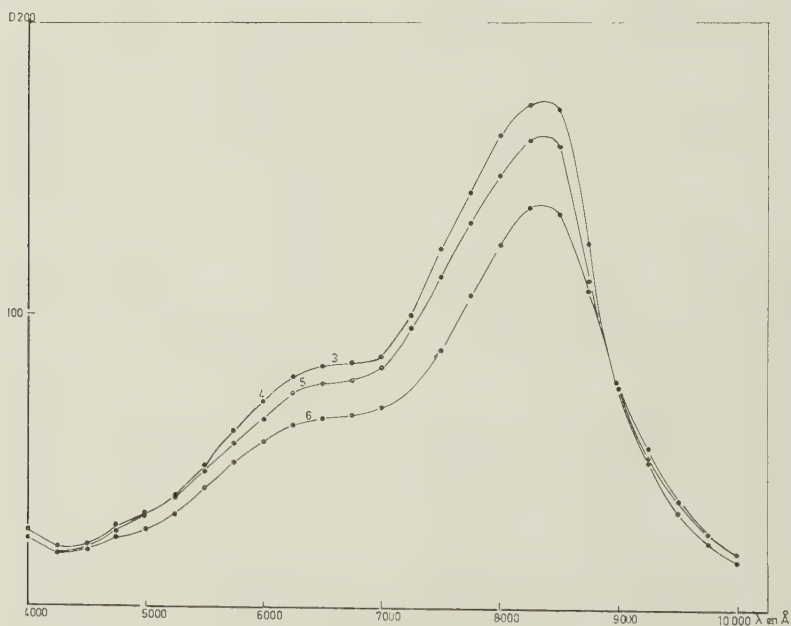


FIG. 32. — Spectre (6). Comparaison avec les spectres (3), (4) et (5).

Comme nous allons le montrer, le spectre (6) est identique au spectre (5) et aux spectres (3) et (4). En effet, tous ces spectres présentent

— une bande d'absorption entre $\lambda = 6250$ et $7000 \text{ \AA}$

— un maximum d'absorption entre $\lambda = 8250$ et $8500 \text{ \AA}$

D'autre part, si nous posons $D = k C$, la comparaison des coefficients k pour $\lambda = 6750 \text{ \AA}$ et $\lambda = 8250 \text{ \AA}$ complète ces analogies.

pour $\lambda = 6750 \text{ \AA}$

8250 $\text{\AA}$

Spectre (6)

$$C = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M } D_6 = 65,5 \text{ k}_6 = 4,85 \cdot 10^5 \quad D'_6 = 137 \text{ k}'_6 = 10,1 \cdot 10^5$$

Spectre (5)

$$C = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ M } D_5 = 77,4 \text{ k}_5 = 4,86 \cdot 10^5 \quad D'_5 = 160 \text{ k}'_5 = 10 \cdot 10^5$$

Spectre (4)

$$C = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ M } D_4 = 83,5 \text{ k}_4 = 4,72 \cdot 10^5 \quad D'_4 = 172 \text{ k}'_4 = 9,7 \cdot 10^5$$

A 3 % près, k reste constant. Ce résultat est satisfaisant en tenant compte de la sensibilité du spectrophotomètre utilisé.

E) Isolement du produit bleu.

Nous dissolvons 3 g de composé violet dans 150 ml $\text{H}_2 \text{SO}_4 \text{ N}/10$. Nous ajoutons environ 500 mg d'acide ascorbique pour empêcher toute réoxydation (l'absence d'acide ascorbique nous ayant conduit à des résultats variables comme nous le verrons par la suite).

Au bout de 5 heures, nous précipitons le produit bleu par le chlorhydrate d'hydroxy 8 quinoléine.

Analyse du composé : pour 1.000 g de substance.

As :	0,432	0,427	0,435	0,433 atome-g
Mo :	4,28	4,25	4,30	4,35 atomes-g
Mo/As :	9,90	9,95	9,90	10,05 atomes-g

En l'absence d'acide ascorbique les produits isolés donnent les résultats suivants :

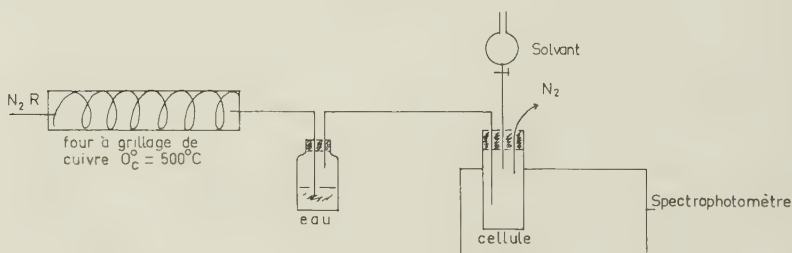
As :	0,406	0,390	0,372 atome-g
Mo :	3,66	3,69	3,24 atomes-g
Mo/As :	9,02	9,46	8,70 atomes-g

L'excès d'acide ascorbique évite toute réoxydation en composé 10 molybdoarsénique non réduit qui est en équilibre avec l'acide trimolybdoarsénique. Nous pouvons donc conclure que :

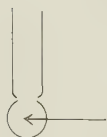
Le composé violet correspond bien à un produit de réduction de l'acide trimolybdoarsénique. Il a gardé le « type » de ce dernier. Il se transforme d'une manière irréversible en bleu 10 molybdoarsénique, semblable au bleu obtenu par évolution de l'acide trimolybdoarsénique.

F) Etude de la vitesse de transformation du composé violet en produit bleu.

Pour observer la transformation, nous suivons la variation à 8250 Å au spectrophotomètre. Nous avons vu qu'à cette longueur d'onde le produit bleu absorbe considérablement, alors que le produit violet n'absorbe que très faiblement. Dans ces conditions, l'absorption augmente au fur et à mesure de la transformation. Nos mesures ont été effectuées à l'abri de l'air en utilisant le montage suivant (fig. 33) :



Forme de la cellule



Elle présente deux surfaces planes parallèles perpendiculaires au sens de la lumière du spectrophotomètre.

FIG. 33. — Schéma du montage.

Nous introduisons tout d'abord le produit violet solide (10 mg). Nous déoxygénons la cellule pendant 2 heures par un courant d'azote R déoxygéné. Nous introduisons ensuite le solvant qui a été déoxygéné au préalable. Par barbotage d'azote le produit se dissout très rapidement (quelques dizaines de secondes).

1) Solvant HCl $N/10$ ou H_2SO_4 $N/10$. Dans ce cas la vitesse de transformation est trop grande pour faire des mesures. Le temps de la dissolution est suffisant pour atteindre l'absorption maxima de 120.

2) Solvant H_2SO_4 N/100 : Force ionique = 0,015 (fig. 34, courbe (1))

Temps (en mn)	2	5	8	10	12	15	20	25	30	40
D	37	77	97	104	109	115	119	122	122	122
									=	Dmax
$\frac{D_{\text{max}} - D}{D_{\text{max}}} \times 100$	69,7	37	20,5	15	10,5	6	2	0	0	0

3) Solvant : Tampon monochloracétique pH 2 contenant par litre :
(fig. 3, courbe (2))

1,78 moles d'acide monochloracétique
0,22 mole de monochloracétate de sodium
0,78 mole NaCl
force ionique = 1

Tableau 1 : Temps de séchage (en mn)											
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70
D	10,5	17	26,5	33	39,5	46	51,5	57	65	74,5	80
D _{max} -D											
$\frac{\text{D}_{\text{max}} - \text{D}}{\text{D}_{\text{max}}} \times 100$											
	91,4	86	78,3	73	68	62	58	53,4	47	39	34,5
Tableau 2 : Temps de séchage (en mn)											
	80	90	100	110	120	150	200	300	780	900	
D	88	91,5	95	100,5	102,5	109,5	117,5	119	123	123	
D _{max} -D											
$\frac{\text{D}_{\text{max}} - \text{D}}{\text{D}_{\text{max}}} \times 100$											
	28	25	22	18	16,7	11	4,5	3	0	0	

4) Solvant : tampon monochloracétique pH 3 contenant par litre :
(fig. 34, courbe (3))

0,445 mole d'acide monochloracétique
0,555 mole de monochloracétate de sodium
0,445 mole NaCl
Force ionique = 1

Temps (en mn)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
D	8,5	15,5	23	29	35	46	45,5	50,5	55
$\frac{D_{max}-D}{D_{max}} \times 100$	92,9	87,1	80,7	75,9	70,9	65,9	62	58	54,2

Temps (en mn)	50	55	60	65	70	75	80	85	90
D	60	64,5	68,5	72	75	78	81	84	86
$\frac{D_{\max}-D}{D_{\max}}$ x 100	50	46,2	43	40	37,4	35	32,5	30	28,4
Temps (en mn)	95	100	105	120	140	240	300	400	
D	88,5	90,6	93	96	102	115	120	120	
$\frac{D_{\max}-D}{D_{\max}}$ x 100	26,2	24,5	22,5	20	15	4	0	0	

5) Solvant : tampon monochloracétique pH 4 contenant par litre :
(fig. 34, courbe (4))

0,05 mole d'acide monochloracétique
0,63 mole de monochloracétate de sodium
0,37 mole NaCl

Force ionique = 1

Temps (en mn)	5	10	15	20	25	30	40	50	60
D	7,5	13,5	18,5	24	29	34	41	50	56,5
$\frac{D_{max}-D}{D_{max}}$ x 100	93,7	88,8	84,6	80	75,8	71,7	65,8	58,3	53
Temps (en mn)	70	80	90	100	120	140	160	180	
D	62,5	67,5	71,5	75,5	83	90	96	100	
$\frac{D_{max}-D}{D_{max}}$ x 100	48	43,7	40,5	37	31	25	20	16,2	
Temps (en mn)		200	220	240	260	300	400	500	
D		106	110	113	115	118	120	120	
$\frac{D_{max}-D}{D_{max}}$ x 100		11,6	8	6	4	2	0	0	

6) Solvant : tampon monochloracétique pH 2 contenant par litre :
(fig. 34, courbe (5))

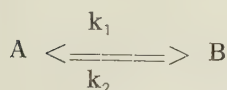
1,78 moles d'acide monochloracétique
0,22 mole de monochloracétate de sodium
1,28 moles NaCl

Force ionique = 1,5

Temps (en mn)	10	25	40	50	60	75	100	1440	2160
D	5,6	13,7	21	26,7	31	37	48,5	124	124
D _{max} -D									
$\frac{\text{D}_{\text{max}}}{\text{D}}$ x 100	95,5	89	83	78,5	75	70	61	0	0

Détermination de l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en produit violet.

Supposons que l'ordre de la réaction soit 1, et que la réaction soit équilibrée :



si réaction irréversible $k_2 = 0$.

$$v = \frac{d(B)}{dt} = k_1 (A) - k_2 (B)$$

$$\text{Or } (A) = C_0 - (B)$$

$$\text{d'où } \frac{d(B)}{dt} = k_1 C_0 - (k_1 + k_2) (B)$$

expression que nous pouvons mettre sous la forme :

$$\frac{d(B)}{dt} = -\frac{L}{M} + \frac{(B)}{M} \quad \text{avec } M = \frac{1}{k_1 + k_2}$$

soit (B_e) la concentration en B à l'équilibre. $(B_e) = C_0$ si $k_2 = 0$

$$\text{d'autre part } \frac{d(B)}{dt} = 0 \text{ quand } (B) = (B_e)$$

$$\text{d'où } L = - (B_e)$$

$$\frac{d(B)}{dt} = -\frac{(B_e)}{M} + \frac{(B)}{M} = \frac{1}{M} ((B) - (B_e)) = -(k_1 + k_2) ((B) - (B_e))$$

$$\text{d'où } \text{Log} ((B_e) - (B)) + \text{cte} = -(k_1 + k_2) t$$

$$\text{ct e} = -\text{Log} (B_e) \text{ car pour } t = 0 \text{ } (B) = 0$$

$$\text{Log} \frac{(B_e) - (B)}{(B_e)} = -(k_1 + k_2) t = \text{Log} \frac{K D_{\max} - K D}{K D_{\max}} = \text{Log} \frac{D_{\max} - D}{D_{\max}}$$

$$\text{Donc en portant } \text{Log} \frac{D_{\max} - D}{D_{\max}} \text{ en fonction du temps, nous devons}$$

obtenir une droite si la réaction est du premier ordre, dans le cas d'une réaction totale comme dans le cas d'une réaction équilibrée. L'indétermination de l'origine des temps ne gêne pas dans le

calcul de l'ordre de la réaction et de la constante de vitesse. En effet, toute erreur Δt sur les temps provoque un décalage horizontal de la droite représentant

$$\text{Log} \frac{D_{\text{max}} - D}{D_{\text{max}}} = f(t)$$

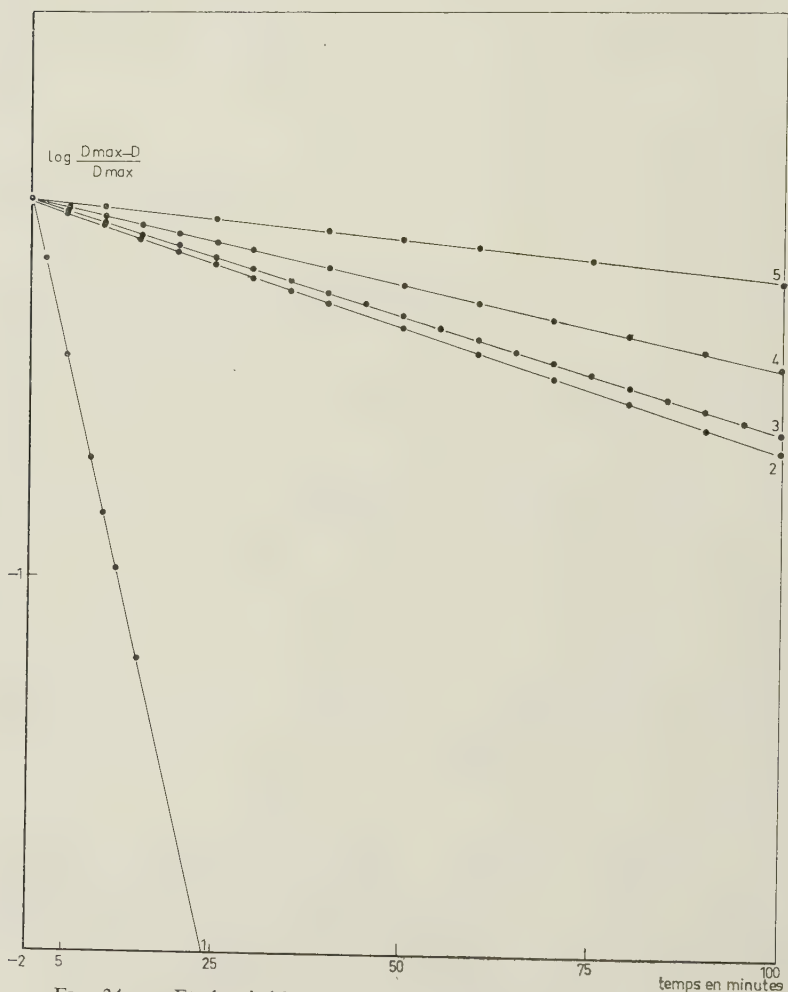


FIG. 34. — Etude cinétique de la transformation du composé violet en composé bleu.

Effectivement nous trouvons une droite. La réaction de transformation est donc du premier ordre par rapport à la concentration du produit violet. Elle se fait certainement par décomposition inter-

médiaire du complexe trimolybdoarsénique. Dans ce cas la vitesse de décomposition doit être plus lente que la vitesse de recombinaison en acide 10 molybdoarsénique.

Les constantes de vitesse sont égales à :

pH 2 force ionique = 0,015	k = 0,19 mn ⁻¹
= 1,0	= 0,015 mn ⁻¹
= 1,5	= 0,005 mn ⁻¹
pH 3 force ionique = 1,0	k = 0,014 mn ⁻¹
pH 4 force ionique = 1,0	k = 0,010 mn ⁻¹

Nous pouvons donc conclure que la constante de vitesse décroît considérablement quand la force ionique augmente et décroît légèrement quand le pH augmente. Nous avons utilisé ce résultat chaque fois que nous avons voulu stabiliser le composé violet en solution aqueuse.

Nous pouvons expliquer l'action de TiCl_3 en milieu très acide (HCl N/10). Dans le cas présent la constante de la vitesse de transformation est grande et ainsi le composé violet qui se forme intermédiairement se transforme instantanément en composé bleu.

CONCLUSION

L'acide trimolybdoarsénique, qui existe à l'état solide, se transforme en solution en composé plus riche en molybdène que nous avons pu isoler sous forme de bleu 10 molybdoarsénique. Cette transformation est réversible, ce qui permet l'isolement de l'acide trimolybdoarsénique à l'état solide. Cet acide est très sensible à l'action des ions OH^- . En le titrant par des solutions diluées de soude (0,200 N), on parvient à mettre en évidence la troisième fonction acide en présence de phénolphthaleïne comme indicateur. Le sel tribasique correspondant n'est pas stable en solution. Il se transforme progressivement en un isomère de ce sel. Le sel tribasique isolé par ROSENHEIM n'est donc pas le sel de l'acide trimolybdoarsénique connu, mais le sel de l'isomère de cet acide.

L'acide trimolybdoarsénique donne par réduction un composé violet qui a gardé le « type » de cet acide et qui correspond à un enlèvement de 1 Faraday par mole. Ce composé violet a été isolé sous forme de sel de potassium de formule $\text{K}_2 \text{H}_2 (\text{AsO}_4)_2 \text{Mo}_{\text{VI}} \text{O}_3 \text{Mo}_{\text{V}} \text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ce composé violet se transforme en solution en un composé bleu 10 molybdoarsénique selon un processus du premier ordre par rapport à la concentration. Cette transformation se fait certainement par décomposition intermédiaire du composé violet. La vitesse d'évolution dépend de la force ionique et du pH de la solution. Elle diminue quand la force ionique et le pH augmentent.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACIDE HEXAMOLYBDOPERIODIQUE DOSAGE DIRECT DES IODATES EN PRESENCE DES PERIODATES

PLAN

- I — Etude pHmétrique de la neutralisation d'un mélange stoechiométrique acide molybdique — acide periodique.
- II — Préparation de l'hexamolybdoperiodate de potassium — analyse du sel.
- III — Stabilité en solution aqueuse du complexe hexamolybdoperiodique — influence du pH.
- IV — Etude potentiométrique de la formation du complexe — essai de titrage direct du periodate en solution par le molybdate.
- V — Etude polarographique du complexe.
- VI — Comportement du complexe vis-à-vis des réducteurs : glycol, I^- , VO^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{5+} , Ti^{3+} .
Dosage direct des iodates en présence de periodate.

L'acide molybdique et l'acide periodique s'unissent pour donner des complexes qui ont été étudiés en particulier par BLOMSTRAND (46), ce sont :

- a) les hexamolybdoperiodates où $\text{Mo/I} = 6$
- b) les tetramolybdoperiodates où $\text{Mo/I} = 4$
- c) les monomolybdoperiodates où $\text{Mo/I} = 1$

Aucun des acides correspondants n'a pu être isolé. Les hexamolybdoperiodates ont pour formule générale : $\text{M}_5^1 (\text{IO}_6 \text{ } 6 \text{ MoO}_3)$ ou $\text{M}_5^1 (\text{I} (\text{MoO}_4)_6)$. Ils sont décomposés par les bases en donnant des monomolybdoperiodates. MALAPRADE (47) a repris l'étude de la préparation de l'acide hexamolybdoperiodique. Il n'a pas abouti davantage à l'isolement de cet acide. Par contre, il a pu montrer qu'en solution diluée l'acide periodique réagissait bien quantitativement sur l'acide molybdique pour donner de l'acide hexamolybdoperiodique. Il a montré d'autre part que le pouvoir oxydant de l'acide periodique était dissimulé dans le complexe et en particulier que ce dernier n'oxydait pas les ions Mn^{2+} en MnO_4^- .

Dans ce présent travail nous nous sommes proposés de reprendre l'étude du complexe hexamolybdoperiodique, en particulier l'étude de sa formation, de sa stabilité en solution aqueuse et de son comportement vis-à-vis des réducteurs capables de réduire le periodate et nous avons appliqué les résultats obtenus à la mise au point d'un dosage sélectif d'iodate en présence de periodate.

1 — ETUDE pHMETRIQUE DE LA NEUTRALISATION DU MELANGE STOECHIMETRIQUE DES ACIDES MOLYBDIQUE ET PERIODIQUE

L'étude pHmétrique de la neutralisation d'un mélange d'acide molybdique et d'acide periodique correspondant à un rapport de 6 va nous permettre de vérifier les résultats de MALAPRADE à savoir que l'acide periodique réagit quantitativement en solution diluée sur l'acide molybdique pour donner le complexe hexamolybdo-periodique.

A) Préparation des acides molybdique et periodique par passage des sels sur une colonne échangeuse de cations.

La résine utilisée est de l'Amberlite I R 120, non réductrice, de manière à éviter la réduction des acides molybdique et periodique.

1) Préparation de l'acide molybdique.

Nous avons fait passer une solution de paramolybdate d'ammonium sur la colonne. Nous avons vérifié l'absence d'ions ammonium dans l'acide à l'aide du réactif de NESSLER. Nous avons vérifié d'autre part que tout le molybdène de la solution était sous forme d'acide molybdique. Nous avons déterminé à cet effet le titre de la solution en molybdène total par oxydoréduction et le titre de la solution en acide molybdique par alcalimétrie (48).

Titre de la solution en acide molybdique : $T_1 = 0,667 \text{ M}$

Titre de la solution en molybdène total : $T_2 = 0,669 \text{ M}$

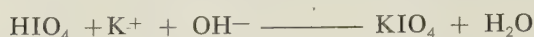
Nous pouvons conclure que la solution ne renferme que de l'acide molybdique. Nous prendrons comme titre le titre moyen $T = 0,668 \text{ M}$

2) Préparation de l'acide periodique.

Nous avons fait passer une solution de periodate de sodium NaIO_4 sur la colonne. Nous avons vérifié que tout le periodate de la solution était sous forme d'acide periodique en comparant le titre de la solution en periodate total et le titre en acide periodique.

Dosage du periodate total par la méthode de PECHARD (49) :
 $T'_1 = 0,661 \text{ M}$

Dosage de l'acide periodique par alcalimétrie : Nous ajoutons NaOH en présence de K_2SO_4 jusqu'à virage du rouge de méthyle (50). Nous réalisons ainsi la neutralisation suivante :



$$T'_2 = 0,653 \text{ M.}$$

Les deux titres étant identiques à $1/100^e$ près, nous pouvons conclure que la solution ne renferme que de l'acide periodique. Nous prendrons comme titre le titre moyen $T' = 0,657 \text{ M}$.

B) Courbe de neutralisation du mélange stoechiométrique acide molybdique-acide périodique (fig. 35).

Nous effectuons le mélange suivant :

29,5 ml d'acide molybdique de titre 0,0668 M.

5 ml d'acide periodique de titre 0,0657 M.

Nous ajoutons 100 ml d'eau distillée de manière à couvrir les électrodes. Le titre de la soude est 0,200 N. Les mesures de pH sont effectuées au pHmètre TACUSSEL.

Nml NaOH	pH	Nml	pH	Nml	pH	Nml	pH
0	1,80	7,26	2,93	8,78	5,60	22,75	9,05
2	1,95	7,50	3,10	9,00	5,66	23,00	9,45
4,02	2,13	7,75	3,40	15,00	6,40	23,25	9,85
6,00	2,49	8,00	3,86	20,00	7,22	23,50	10,25
6,24	2,54	8,25	4,40	20,53	7,50	23,75	10,50
6,52	2,61	8,35	5,05	21,02	7,80	24,00	10,70
6,71	2,70	8,44	5,32	22,02	8,60	24,50	10,85
7,02	2,80	8,54	5,40	22,50	8,90		

Avant de conclure à la complexation des acides molybdique et periodique, il nous paraît nécessaire de comparer la courbe de neutralisation ci-dessus avec les courbes de neutralisation de l'acide periodique seul (50) et de l'acide molybdique seul (51) (fig. 36).

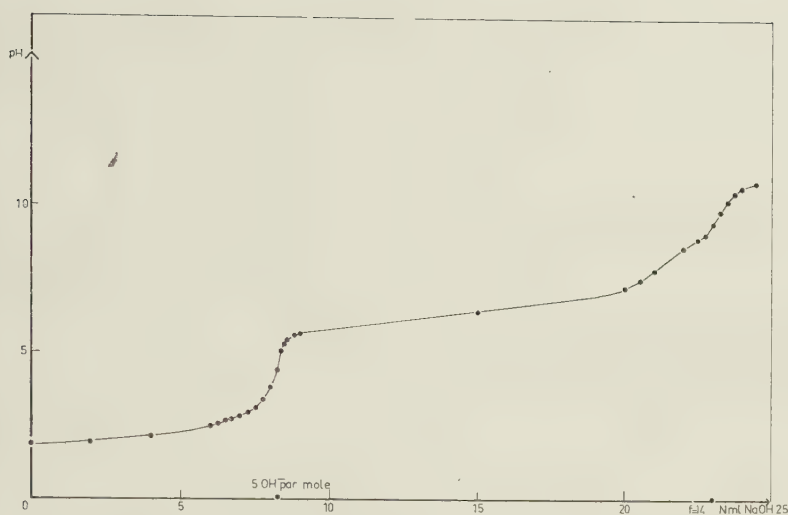


FIG. 35. — Courbe de neutralisation du mélange stoechiométrique
Acide molybdique — Acide periodique.

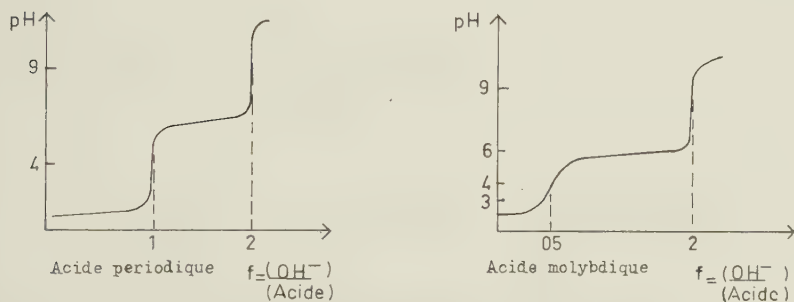


FIG. 36. — Courbes de neutralisation des acides periodique
et molybdique pris isolément.

Dans le cas d'un simple mélange, nous aurions dû avoir deux points d'inflexion :

l'un vers pH 4 pour $f = 4$ ($f = \text{OH}^-/\text{acide periodique}$)

l'autre vers pH 9 pour $f = 14$.

Or, la courbe de neutralisation obtenue présente deux points d'inflexion l'un pour $f = 5$, l'autre assez mal défini pour $f = 14$. Nous

pouvons donc conclure que l'acide periodique se combine bien quantitativement à l'acide molybdique au moins pendant la durée de la neutralisation. Nous retrouvons les résultats de MALAPRADE. Le premier point d'inflexion correspond au sel hexamolybdopériodate de sodium $\text{Na}_5(\text{IO}_6)_6\text{MoO}_3$. Le deuxième point d'inflexion pour $f = 14$ devrait se présenter de la même façon dans le cas du simple mélange que dans le cas de la complexation car il correspond à la décomposition complète en $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ et 6MoO_4^{2-} . Or, nous constatons expérimentalement que ce point est assez mal défini. Ceci s'explique par la formation d'une autre complexe monomolybdopériodique, que MALAPRADE (52) a pu isoler dans des conditions de pH voisines de celles déterminées sur la courbe pHmétrique (pH voisin de 8). Ce complexe n'existe que dans une zone de pH très restreinte car à partir de pH 9 la décomposition est totale.

II — PREPARATION DE L'HEXAMOLYBDOPERIODATE DE POTASSIUM

Comme nous venons de le voir sur la courbe de neutralisation, le pH du sel hexamolybdopériodique est d'environ 4,5, c'est-à-dire qu'il correspond sensiblement au virage du rouge de méthyle. La préparation de ce sel se fera donc à partir d'un mélange de molybdate de potassium K_2MoO_4 et de périodate bipotassique $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ dans un rapport de 6 pour 1, mélange acidifié par HNO_3 jusqu'à virage du rouge de méthyle. Par concentration à l'air de la solution obtenue, nous isolons des cristaux au bout de quelques jours.

Analyse de ce sel.

A) Méthodes de dosage.

1) Dosage du périodate :

Nous avons utilisé le dosage iodométrique classique en milieu H_2SO_4 1/9.



L'iode libéré est titré par une solution d'hyposulfite.

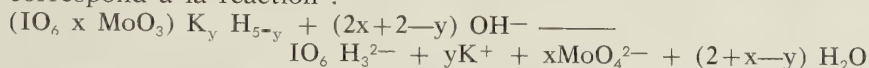
2) Dosage du molybdène :

Il est impossible de doser le molybdène en présence de périodate par la méthode habituelle. En effet, le périodate est réduit en iodure par l'amalgame de zinc. Ensuite l'iodure est réoxydé en iode par Ce^{4+} .

Il est donc nécessaire d'éliminer le periodate avant dosage. Pour l'éliminer il suffit de réduire le periodate en iode par la quantité exacte d'iodeure et de chasser l'iode libéré par chauffage.

3) Dosage du potassium.

Si le complexe considéré a pour formule $(\text{IO}_6 \times \text{MoO}_3)_y \text{H}_{5-y}$, la neutralisation à chaud par NaOH en présence de thymolphtaléine correspond à la réaction :



Nous avons choisi la thymolphtaléine comme indicateur, car elle correspond à l'indicateur habituellement utilisé pour titrer l'acide periodique jusqu'à $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$. Connaissant x, la quantité de sel soumise à neutralisation et la concentration de la solution de soude, on en déduit directement y.

4) Résultats :

Pour 1.000 g de sel :

periodate : $7,22 \cdot 10^{-1}$

molybdène : 0,437

potassium : 0,349

d'où $R_1 = \text{Mo}/\text{periodate} = 6,04$ $R_2 = \text{K}/\text{periodate} = 4,84$

Masse moléculaire du sel déterminée à partir de la quantité de periodate qui est connue avec le plus de précision : 1 385

d'où la formule du sel : $\text{K}_5 (\text{IO}_6 \cdot 6\text{MoO}_3)_z \text{H}_2\text{O}$ avec z de l'ordre de 6.

III — STABILITE DE L'ION HEXAMOLYBDOPERIODIQUE EN SOLUTION AQUEUSE DE pH DIFFERENTS

721 mg de sel hexamolybdoperiodate de potassium sont dissous dans 50 ml d'eau distillée. Nous mesurons le potentiel de la solution en fonction du pH à l'aide d'une électrode indicatrice de platine (que nous brûlons avant usage) et d'une électrode de référence $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, K_2SO_4 M/2 de potentiel + 0,650 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Entre chaque mesure nous attendons 5 minutes de manière à atteindre l'équilibre qui est lent à s'établir. Pour abaisser le pH nous ajoutons goutte $\text{H}_2 \text{SO}_4$ N. (fig. 37, courbe 1).

pH	VmV	pH	VmV	pH	VmV
4,50	— 30	2,50	+ 94	1,10	+ 259
3,75	+ 17	2,00	+ 127	1,00	+ 294
3,50	+ 35	1,51	+ 157	0,80	+ 340
3,00	+ 65	1,25	+ 209	0,60	+ 500

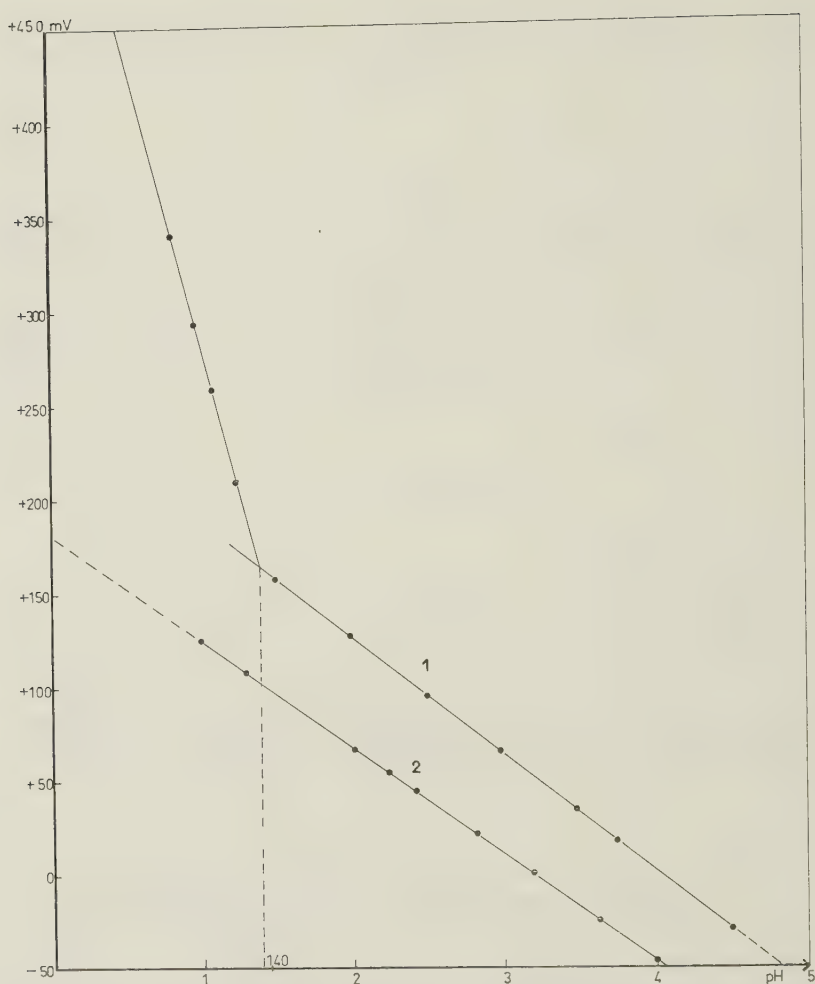


FIG. 37. — Mise en évidence de la stabilité du complexe hexamolybdoperiodique en fonction du pH.

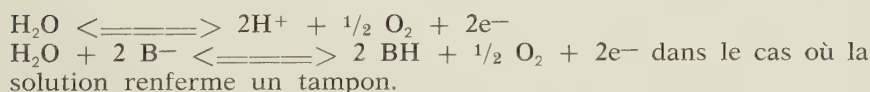
La courbe présente un changement de pente très net pour le pH 1,40. Entre les pH 1,40 et 4,50 (pH qui correspond à celui du sel hexamolybdoperiodique), la pente de la droite $\Delta V = f(\Delta \text{pH})$ vaut environ 62,5 mV par unité de pH. Comparons la pente de cette droite avec celle obtenue en l'absence de sel. A une solution d'acide sulfurique sensiblement N/10 contenant également $\text{K}_2 \text{SO}_4$ M, nous ajoutons goutte à goutte KOH N/10 pour augmenter progressivement le pH (fig. 37, courbe 2).

pH	VmV	pH	VmV	pH	VmV
1,04	+ 125	2,24	+ 55	3,20	0
1,31	+ 108	2,42	+ 44	3,63	- 25
2,06	+ 66	2,77	+ 23	4,00	- 47

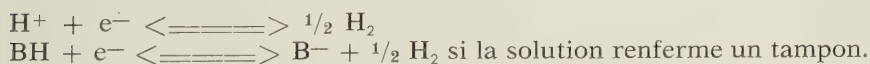
Nous obtenons une pente de 58 mV par unité de pH. Nous pouvons donc admettre que dans ce domaine de pH nous n'enregistrons que les variations de potentiel dues au solvant, le complexe hexamolybdopériodique étant inerte à l'électrode de platine. L'expérience suivante va également nous montrer l'inertie du complexe : Nous nous plaçons à pH 3, zone de stabilité du complexe, à l'aide d'un tampon monochloracétique. Nous mesurons le potentiel en l'absence de sel hexamolybdopériodique et nous trouvons + 50 mV. Nous ajoutons 600 mg de sel et nous ne constatons alors aucune variation de potentiel. Si nous remplaçons le tampon par une solution H_2SO_4 N/1000, nous trouvons un potentiel de + 100 mV. En ajoutant 600 mg de sel et en ramenant le pH à 3 au pHmètre à l'aide d' H_2SO_4 N/10, le potentiel ne subit aucune variation.

Le potentiel est donc dans les deux cas indépendant de la présence du complexe hexamolybdopériodique. Le potentiel mesuré correspond au potentiel mixte défini par les réactions :

1) oxydation de l'eau



2) Réduction des ions H^+



Pour les pH inférieurs à 1,40 la pente de la droite $\Delta V = f(\Delta pH)$ augmente. Elle est égale à environ 330 mV par unité de pH. Cette variation de pente est due à l'apparition de periodate libre par décomposition du complexe suivant la réaction

$$H_5(IO_6 \cdot 6MoO_3)$$

L'acide molybdique formé se transforme en acide plus condensé. Le complexe est donc stable de pH 4,5 à 1,40. De ce résultat nous en déduisons l'impossibilité d'isoler l'acide hexamolybdopériodique, car par concentration de la solution l'acidité augmente et provoque ainsi la décomposition du complexe.

IV — ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE

MALAPRADE (53) a déjà suivi par potentiométrie la formation du complexe en versant HIO_4 dans la solution d'acide molybdique. Il a constaté qu'à ce pH (entre 1 et 2) la complexation était quantitative et la courbe potentiométrique présentait un point d'inflexion très net correspondant à une mole d' HIO_4 pour 6 moles d'acide molybdique. Nous allons reprendre l'expérience en sens inverse, c'est-à-dire, verser les ions Mo^{6+} dans la solution de periodate. Nous effectuerons cette expérience pour différents pH situés dans la zone de stabilité du complexe. Cette série d'expériences, a pour but tout d'abord de montrer que la complexation reste quantitative pour ces pH et ensuite d'essayer de mettre au point un dosage potentiométrique des periodates par les molybdates, valable en présence d'iodate.

A) Potentiométrie à courant nul avec une électrode indicatrice de platine à pH tamponné égal à 3.

Nous mélangeons dans le bécher :

5 ml Na IO_4 0,0504 M. (Nous avons choisi ce sel qui est plus soluble que $\text{K}_2 \text{H}_3 \text{IO}_6$ en milieu acide).

50 ml tampon pH 3 monochloracétique 2 M en acide.

La solution titrante est du molybdate de sodium M/10. L'électrode de référence est toujours l'électrode à $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, $\text{K}_2 \text{SO}_4$ M/2 (fig. 38).

Nml Mo^{6+}	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV
0	+ 401	6,00	+ 355	14,00	+ 194	15,77	+ 11
1,00	+ 393	8,00	+ 329	14,50	+ 169	16,02	— 55
2,00	+ 388	10,00	+ 296	14,75	+ 152	16,27	— 68
3,00	+ 383	11,00	+ 278	15,00	+ 130	17,00	— 73
4,00	+ 375	12,00	+ 257	15,27	+ 100	20,00	— 82
5,00	+ 366	13,00	+ 231	15,53	+ 60		

Les potentiels s'établissent très lentement. Ainsi est-il parfois nécessaire d'attendre 10 à 15 minutes avant d'atteindre l'équilibre. La courbe obtenue ne permet pas d'autre part de définir avec une grande précision le point d'équivalence. Il semble toutefois se situer aux environs de 15,40 ml de molybdate au lieu de 15,10 valeur théorique.

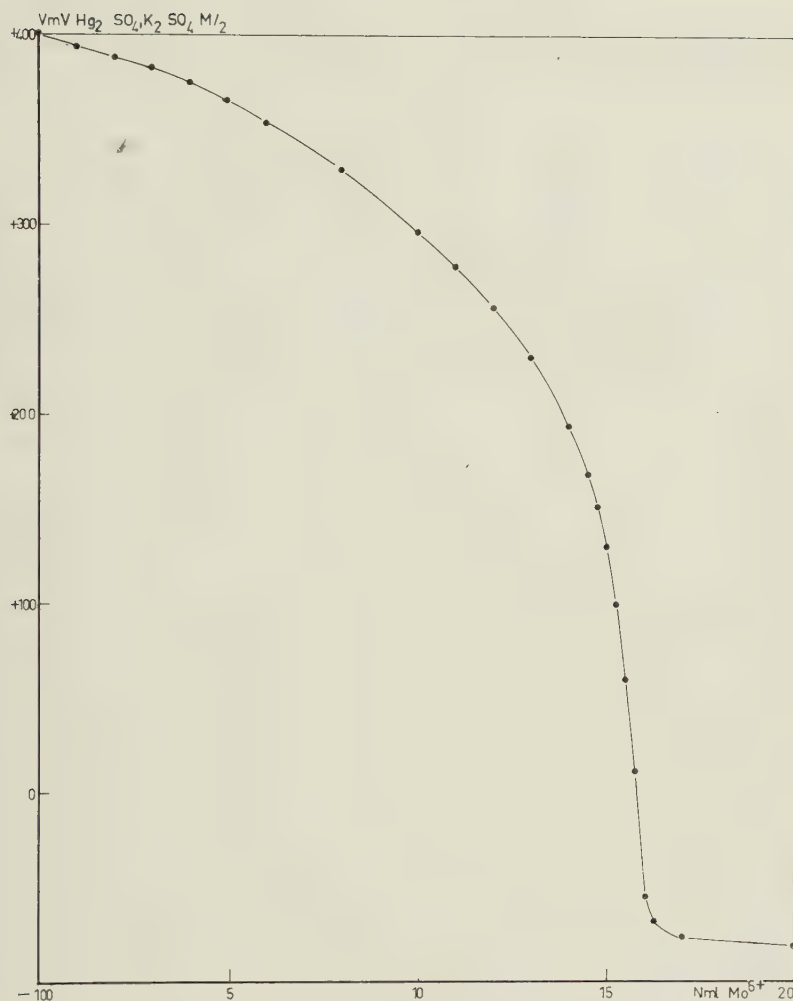


FIG. 38. — Courbe potentiométrique à courant nul, avec une électrode indicatrice de platine, à pH 3.

B) Potentiométrie à courant imposé.

Comme nous avons affaire à des systèmes électrochimiques lents, nous avons cherché à stabiliser rapidement les potentiels en utilisant la potentiométrie à courant imposé.

1) Potentiométrie à une électrode indicatrice.

a) I imposé = 2 microampères.

La solution à titrer contient 5 ml NaIO₄ 0,0504 M et 50 ml de

tampon pH 3. Le potentiel se fixe dès le début à + 480 mV et ne subit aucune variation au fur et à mesure que nous versons la solution de Mo^{6+} .

b) I imposé = 0,2 microampère (fig. 39).

Nml Mo^{6+}	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV
0	+ 450	12,00	+ 382	15,00	+ 280	16,50	+ 210
5,00	+ 430	13,00	+ 370	15,25	+ 260	17,00	+ 207
10,00	+ 395	14,00	+ 330	15,50	+ 240	20,00	+ 200
11,00	+ 390	14,50	+ 307	15,75	+ 225		

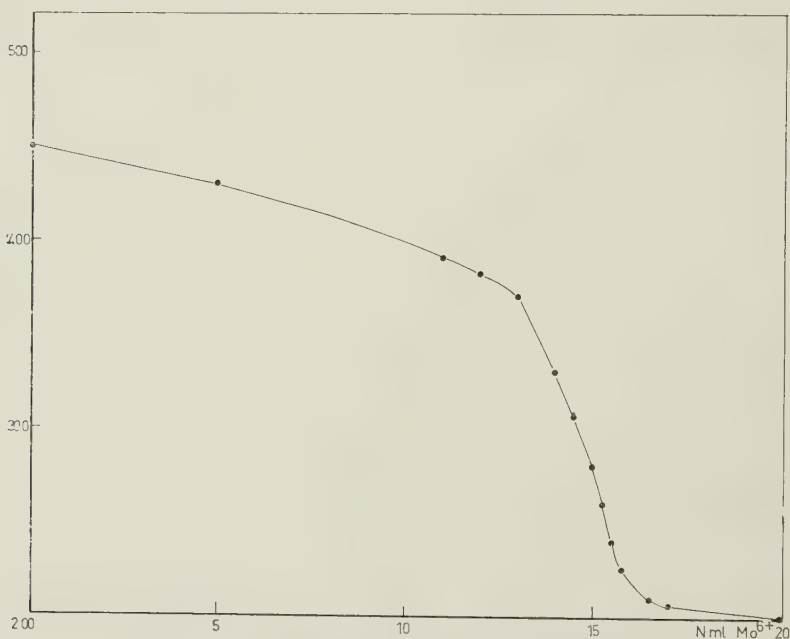


FIG. 39. — Courbe potentiométrique à courant imposé, avec une électrode indicatrice de platine, à pH 3.

Les potentiels s'établissent plus rapidement que dans le cas précédent. Le point d'équivalence, mal défini, se situe aux environs de 14,60 ml de Mo^{6+} , au lieu de 15,10.

2) Potentiométrie à deux électrodes indicatrices de platine.

a) 4,96 ml NaIO_4 0,0504 M.

50 ml de tampon pH 3

I imposé = 0,2 microampère (fig. 40).

Nml Mo ⁶⁺	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV
0	68	5,00	137	10,00	198	14,25	600
1,00	83	6,00	148	11,00	220	14,51	630
2,00	98	7,00	160	12,00	242	14,75	632
3,00	113	8,00	171	13,00	282	15,00	635
4,00	123	9,00	182	14,00	472	16,00	643
						20,00	650

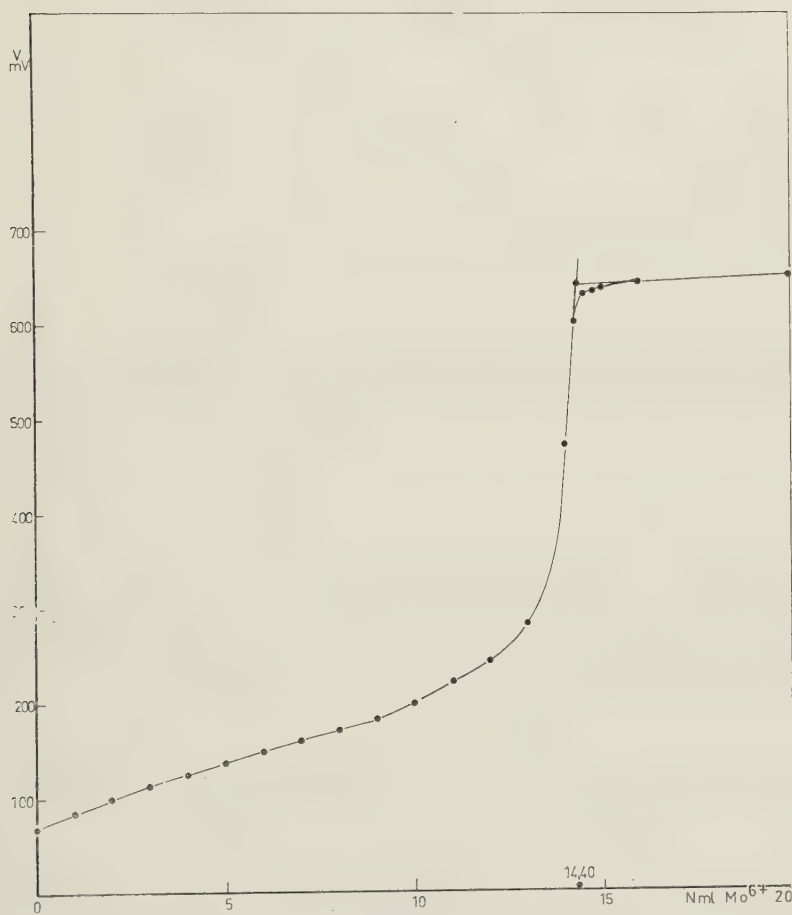


FIG. 40. — Courbe potentiométrique à courant imposé, avec deux électrodes indicatrices de platine, à pH 3.

Les potentiels s'établissent rapidement. Le point d'équivalence (voir page 142) correspond à 14,40 ml de Mo^{6+} au lieu de 15,00, valeur théorique.

b) 5,05 ml Na IO_4 0,0504 M

50 ml de tampon pH 3

I imposé = 0,5 microampère

Nous obtenons la même courbe que dans le cas précédent. Le point d'équivalence correspond à 14,95 ml au lieu de 15,30.

c) 4,96 ml Na IO_4 0,0504 M

50 ml de tampon pH 3,95 monochloracétique.

I imposé = 0,2 microampère

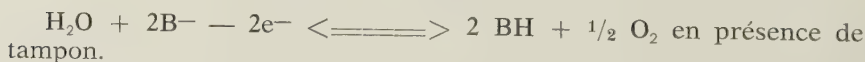
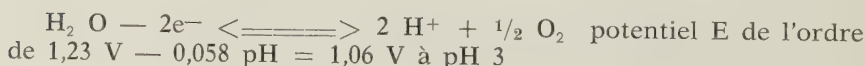
Nous obtenons la même courbe que précédemment. Le point d'équivalence correspond à 14,40 ml au lieu de 15,00.

C) Explication des courbes potentiométriques - Détermination des points d'équivalence.

1) *Potentiométrie à intensité nulle et à une seule électrode indicatrice.*

La courbe obtenue correspond bien à une courbe normale. Quant aux potentiels, il semble que nous ayons affaire à des potentiels mixtes car ils dépendent de la nature et de la surface active de l'électrode indicatrice. Pour obtenir une certaine reproductibilité de ces potentiels, nous avons été obligés de nettoyer l'électrode à HCl concentré et de la brûler avant chaque utilisation.

Avant le point d'équivalence, le potentiel mixte est défini à partir des réactions électrochimiques suivantes (fig. 41) :



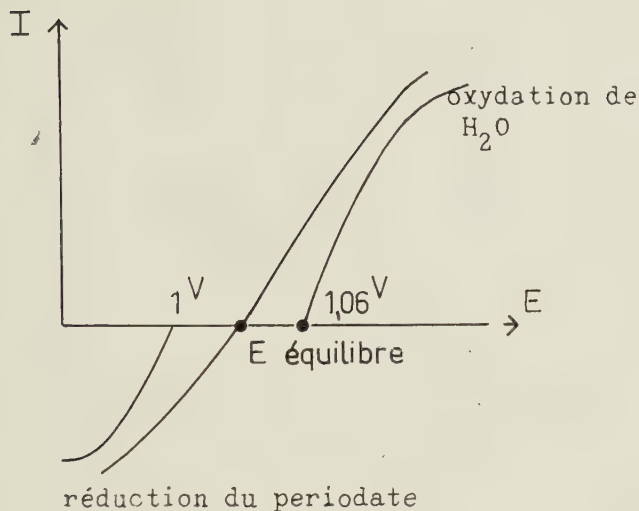
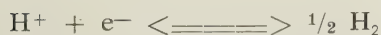
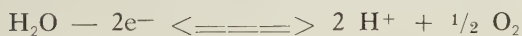


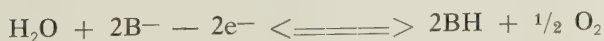
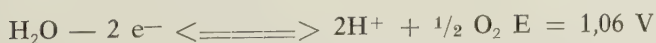
FIG. 41. — Détermination du potentiel mixte avant le point d'équivalence.

Tous ces potentiels sont définis par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Au point d'équivalence, le complexe n'étant pas actif à l'électrode de platine, nous avons le potentiel mixte défini par le support, potentiel qui correspond aux réactions électrochimiques suivantes (fig. 42) :



Après le point d'équivalence, Mo^{6+} étant en excès nous avons alors :

$Mo^{6+} + e^- \rightleftharpoons Mo^{5+}$ potentiel E de l'ordre de $0,15\text{ V}$ à pH 3



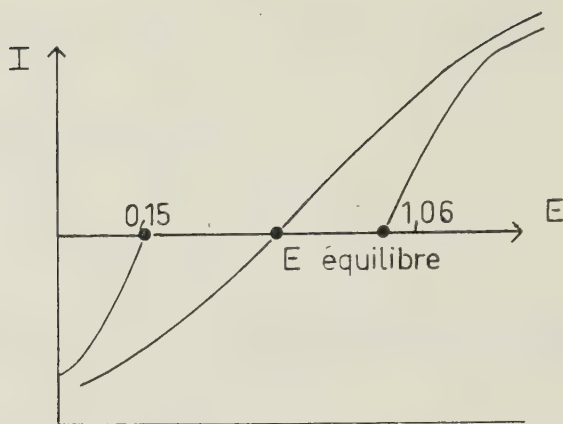


FIG. 42. — Détermination du potentiel mixte après le point d'équivalence.

2) Potentiométrie à intensité imposée

a) à une seule électrode indicatrice.

La courbe potentiométrique doit avoir même allure qu'à intensité nulle. Seul le point d'équivalence doit être légèrement avancé. La courbe obtenue obéit à cette exigence. Pour expliquer qu'à $I = 2$ microampères, le potentiel de l'électrode indicatrice est indépendant de la concentration en periodate, il nous faut admettre que pour $I = 2$ microampères $> K_A$ (IO_4^-) départ, K_A étant une constante qui dépend du coefficient de diffusion de IO_4^- , et de la surface de l'électrode.

Dans ce cas, IO_4^- ne peut être actif. Seul le solvant est actif. Nous assistons alors à l'oxydation de l'eau. Comme la concentration en eau reste constante au cours du dosage, nous n'observons aucune variation de potentiel. Le potentiel se fixe dès le début à $+ 480$ mV soit à $+ 1130$ mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène, potentiel qui correspond au potentiel d'oxydation de l'eau.

b) Avec deux électrodes indicatrices.

Dans ce cas la différence de potentiel entre les deux électrodes s'établit de façon à obtenir un courant anodique et un courant cathodique égaux en valeur absolue à $0,2$ ou $0,5$ microampère.

Avec le point d'équivalence : A la cathode, nous avons le courant cathodique qui correspond à la réduction de IO_4^- :



A l'anode, nous avons le courant anodique d'oxydation de l'eau (fig. 43) :

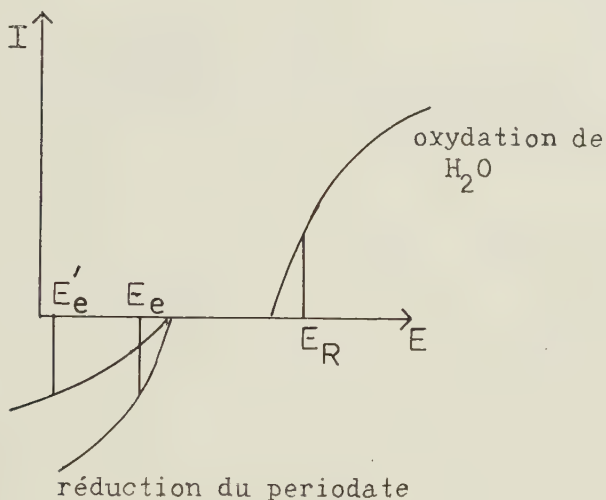
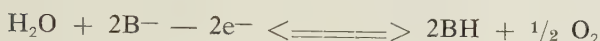


FIG. 43. — Détermination de la courbe potentiométrique à intensité imposée, avec deux électrodes indicatrices, à partir des réactions électrochimiques correspondant à la réduction du periodate et à l'oxydation de l'eau.

Le potentiel E_A reste sensiblement constant puisque la concentration en eau reste constante. Le potentiel E_C de la cathode diminue progressivement au cours de la complexation. La différence $E_A - E_C$ augmente donc au cours du dosage. Lorsque I imposé devient supérieur à K_A (IO_4^-) restant, nous changeons de système, nous assistons alors à la réduction des ions Mo^{6+} . Si nous admettons que Mo^{6+} est très actif à l'électrode de platine, le potentiel E_C devient sensiblement constant d'où $E_A - E_C = \text{cte}$. Le point d'équivalence correspond donc au point A sur la courbe potentiométrique (fig. 44).

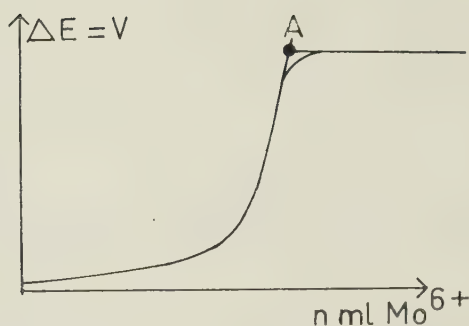


FIG. 44. — Détermination du point d'équivalence sur la courbe potentiométrique à courant imposé, avec deux électrodes indicatrices.

CONCLUSION

Nous pouvons donc conclure que les ions Mo^{6+} se combinent à l'ion IO_4^- quantitativement à 3 ou 4 % près. Nous constatons que dans ces conditions, il est impossible d'en déduire un dosage sélectif du periodate à côté de l'iodate. La lenteur pour atteindre les équilibres électrochimiques est due à l'existence de potentiels mixtes dans lesquels le solvant (eau) intervient. L'allure générale des courbes est conforme aux théories classiques de la potentiométrie (55).

V — ETUDE POLAROGRAPHIQUE DU COMPLEXE HEXAMOLYBDOPERIODIQUE

Avant d'étudier le comportement du complexe vis-à-vis des réducteurs, nous avons voulu déterminer par polarographie les degrés possibles de réduction de ce complexe. A cet effet, nous avons utilisé la polarographie à une électrode indicatrice à goutte de mercure, les essais effectués avec une électrode tournante de platine n'ayant conduit à aucun résultat positif.

A) Polarographie du complexe (fig. 45).

Nous utilisons une solution d'hexamolybdoperiodate de potassium M/100. Le support se compose d'une solution tampon monochloracétique 2 M en acide de pH 3. Dans la cellule nous versons 50 ml de tampon et n ml de la solution du complexe. Quel que soit le volume n versé nous obtenons deux vagues :

— la première située vers le potentiel -400 mV par rapport à l'électrode H_2SO_4 K_2SO_4 M/2 (soit $+250$ mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

— la deuxième située vers le potentiel -700 mV (soit -50 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

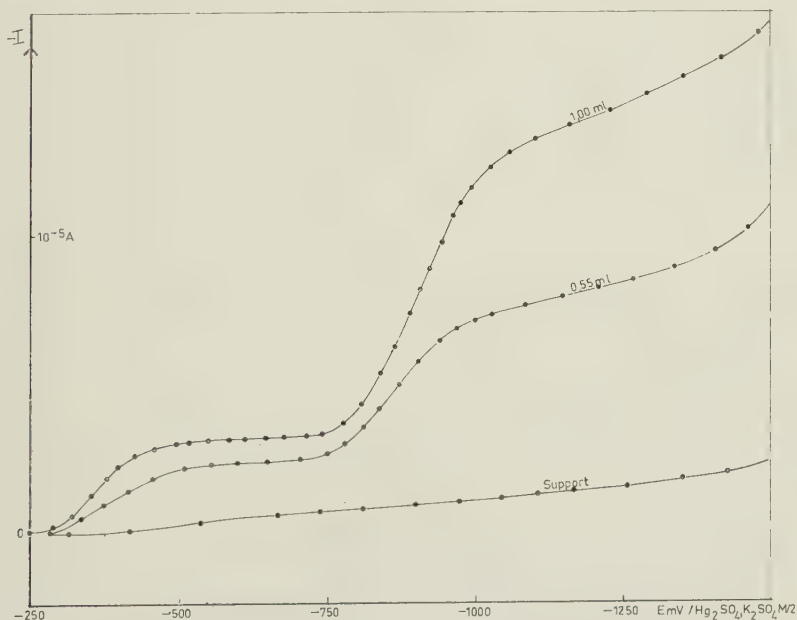


FIG. 45. — Polarographie du complexe hexamolybdoperiodique à pH 3.

n	1 ^{re} vague. Hauteur mesurée à — 500 mV	Hauteur après correction de dilution	2 ^e vague. Hauteur mesurée à — 1250 mV	Hauteur après correction de dilution
1,00 ml	18.10^{-7} A	18.10^{-7} A	70.10^{-7} A	71.10^{-7} A
0,55 ml	28.10^{-7} A	29.10^{-7} A	139.10^{-7} A	134.10^{-7} A

Ces deux vagues sont proportionnelles aux concentrations aux erreurs d'expériences près. Ces vagues peuvent être dues soit :

— au complexe hexamolybdopériodique

— aux produits de décomposition du complexe. Dans le cas de la décomposition, il y a libération de I^{7+} qui est réduit en I^{5+} par le mercure de l'électrode. Nous aboutissons finalement à un mélange iodate - molybdate.

Il est donc nécessaire de vérifier la stabilité du complexe hexamolybdopériodique pour des concentrations semblables et en présence de mercure et de comparer les courbes polarographiques obtenues avec celles d'un mélange iodate - molybdate.

B) Stabilité du complexe en milieu très dilué en présence de mercure.

23,5 mg d'hexamolybdopériodate de potassium sont dissous dans 50 ml de tampon monochloracétique de pH 3, en présence de 20 g de mercure. Au bout de 10 minutes nous dosons l'iodate formé par une méthode que nous avons mise au point et que nous décrirons par la suite (voir page 152). Nous séparons le mercure de la solution par CCl_4

Nous constatons que 96,5 % de périodate a été réduit en iodate selon le processus complexe $\langle \text{=====} \rangle I^{7+} + 6 Mo^{6+}$



Au départ nous ne pouvions prévoir une telle réaction car l'action du mercure sur des solutions 20 à 30 fois plus concentrées en complexe est nulle.

C) Polarographie du mélange iodate-molybdate.

1) *Polarographie de l'iodate seul* (56) (fig. 46).

Elle ne présente qu'une seule vague située vers — 650 mV (soit 0 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène)

n ml KIO_3 M/120	Hauteur mesurée à — 1250 mV	Hauteur après correction de dilution
0,95 ml + 50 ml tampon pH 3	$40,5 \cdot 10^{-7}$ A	$42 \cdot 10^{-7}$ A
2,00 ml + 50 ml tampon pH 3	$87 \cdot 10^{-7}$ A	$91 \cdot 10^{-7}$ A

2) Polarographie des ions Mo^{6+} (fig. 46).

Nous obtenons une courbe présentant une seule vague située vers — 800 mV (— 150 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène). En fait il existe deux vagues que nous ne pouvons distinguer dans le cas présent. D'autre part, les auteurs (85, 86) signalent que le nombre de vagues dépend de l'acidité et de la nature du solvant.

nml Mo^{6+} (Molybdate de sodium) + 50 ml tampon pH 3	Hauteur de vague mesurée à — 1250 mV
0,50	$10 \cdot 10^{-7}$ A
1,00	$20 \cdot 10^{-7}$ A

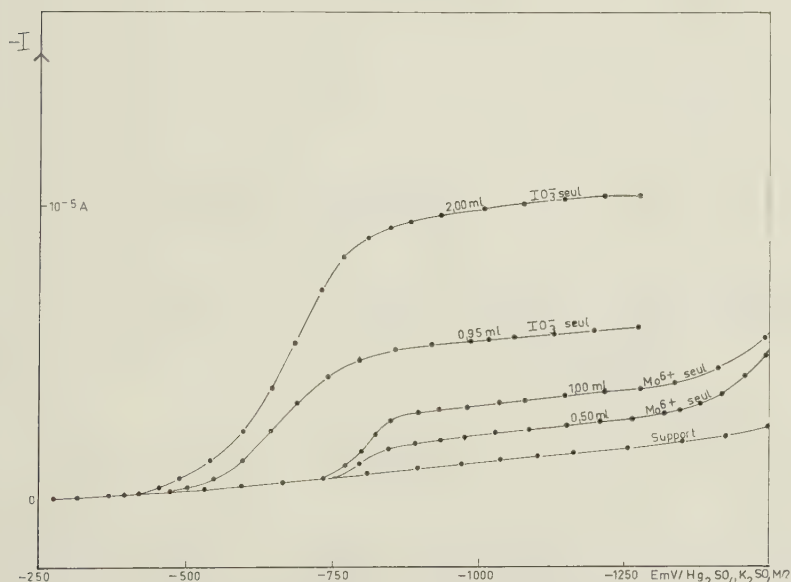
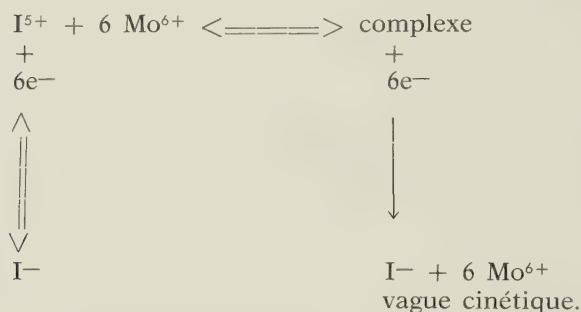


FIG. 46. — Polarographie de l'iodate et du molybdate pris isolément à pH 3.

3) Polarographie du mélange iodate-molybdate (fig. 47).

Nous obtenons deux vagues : l'une vers — 400 mV, l'autre vers — 700 mV. Or, molybdate et iodate ne donnent respectivement qu'une seule vague située vers — 700 mV. Le mélange ne se comporte donc pas comme un simple mélange. Mais, il n'existe pas de complexe stable molybdate à pH 3, puisqu'il nous a été possible de titrer le périodate en présence d'iodate par Mo^{6+} à ce pH. Il se forme donc un complexe instable, qui donne lieu à une vague cinétique.



S'il en est ainsi la hauteur totale de la deuxième vague doit rester égale à la somme des hauteurs dues à Mo^{6+} et à I^{5+} , ce que nous allons vérifier expérimentalement.

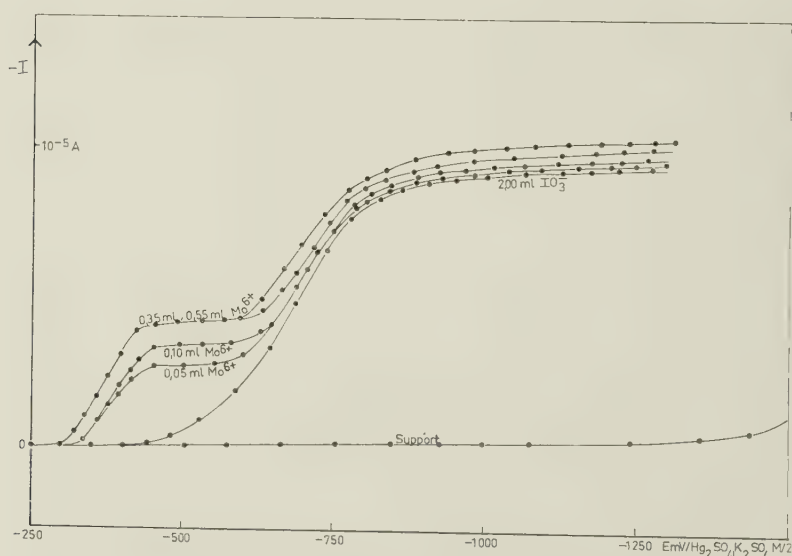


FIG. 47. — Polarographie du mélange iodate-molybdate.

Hauteur expérimentale			Hauteur théorique		
			$H_1 (I^{5+})$	$H_2 (Mo^{6+})$	Total
2 ml I^{5+} M/120		90.10^{-7} A	91.10^{-7} A	10^{-7} A	92.10^{-7} A
+ 0,05 ml Mo^{6+}	0,0179 M	91.10^{-7} A	91.10^{-7} A	-0^{-7} A	92.10^{-7} A
+ 0,10 ml Mo^{6+}	0,0179 M	93.10^{-7} A	91.10^{-7} A	2.10^{-7} A	93.10^{-7} A
+ 0,35 ml Mo^{6+}	0,0179 M	97.10^{-7} A	91.10^{-7} A	7.10^{-7} A	98.10^{-7} A
+ 0,55 ml Mo^{6+}	0,0179 M	100.10^{-7} A	91.10^{-7} A	11.10^{-7} A	102.10^{-7} A

Nous constatons d'autre part que la hauteur de la première vague atteint un maximum lorsque nous augmentons la quantité de Mo^{6+} . Ce maximum est atteint pour un volume inférieur ou égal à 0,35 ml de Mo^{6+} .

Hauteur mesurée à — 500 mV

2 ml I^{5+}	M/120 + 0,05 ml Mo^{6+}	0,0179 M	26.10^{-7} A
2 ml I^{5+}	M/120 + 0,10 ml Mo^{6+}	0,0179 M	33.10^{-7} A
2 ml I^{5+}	M/120 + 0,35 ml Mo^{6+}	0,0179 M	40.10^{-7} A
2 ml I^{5+}	M/120 + 0,55 ml Mo^{6+}	0,0179 M	40.10^{-7} A

Nous expliquons ce résultat de la façon suivante : la vitesse de formation du complexe molybdoiodate croît avec la concentration en Mo^{6+} . Lorsque cette vitesse devient supérieure à la vitesse de diffusion des ions $IO_3^- (I^{5+})$, la hauteur de vague devient limitée par la vitesse de diffusion des ions IO_3^- et indépendante de la concentration en Mo^{6+} . Cette vague très sensible aux traces de Mo^{6+} peut certainement être utilisée pour doser des ions Mo^{6+} en très faible quantité.

4) Comparaison des résultats obtenus avec le complexe hexamolybdoperiodique et le mélange iodate - molybdate.

Le complexe et le mélange présentent tous deux, deux vagues situées vers — 400 mV et — 700 mV. En comparant les hauteurs de vague ramenées aux mêmes concentrations, nous obtenons les résultats suivants :

1 ml complexe M/100	$H_1 = 29.10^{-7}$ A	$H_2 = 133.10^{-7}$ A	
1 ml I^{5+} M/100	24.10^{-7} A	55.10^{-7} A	122.10^{-7} A
6,0 ml Mo^{6+} M/100		67.10^{-7} A	

Nous constatons, compte tenu de la précision des mesures et des lectures des graphiques, que les hauteurs des vagues sont les mêmes pour le complexe et le mélange. Ce résultat est tout à fait normal puisqu'en solution très diluée et en présence de mercure, le complexe se transforme par réduction en un mélange de molybdate et d'iodate.

VI — COMPORTEMENT DU COMPLEXE HEXAMOLYBDOPERIODIQUE VIS-A-VIS DES REDUCTEURS

Pour mettre en évidence la dissimulation du periodate dans le complexe, nous allons comparer les propriétés oxydantes du complexe à celles du periodate libre. A cet effet, nous étudierons l'action du glycol, des iodures, des ions vanadyles VO^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{5+} , Ti^{3+} , tous ces réducteurs étant capables de réduire le periodate.

A) Action du glycol.

MALAPRADE (61) a montré que le periodate oxydait le glycol avec libération de formol et d'iodate suivant la réaction :



Pour comparer l'action du periodate et du complexe sur le glycol, nous allons étudier la vitesse de cette réaction à pH 3, pH qui correspond à une grande stabilité du complexe. Le titre de la solution de glycol obtenu par pesée est de 0,0856 M. Nous utilisons une solution de periodate de sodium NaIO_4 , plus soluble en milieu acide, que le sel correspondant de potassium. Comme NaIO_4 se décompose lentement à la lumière en $\text{IO}_3^- + \text{O}_3$, il est nécessaire de déterminer les titres de la solution en periodate et iodate. La somme periodate + iodate est dosée par iodométrie en milieu acide. Le periodate seul est dosé par la méthode de PECHARD (49).

$$\text{T}_{\text{IO}_4^-} = 0,0505 \text{ M.} \quad \text{T}_{\text{IO}_3^-} = 0,008 \text{ M.}$$

Etude des vitesses de réactions :

Nous réalisons le mélange suivant : 100 ml de la solution de periodate, + 60 ml de la solution de glycol, + 40 ml de tampon monochloracétique 2M en acide de pH 3. V = 200 ml. La méthode de PECHARD étant inutilisable en présence de composés organiques par suite de la formation de réactions induites (62), nous titrons par iodométrie, sur des prélèvements de 20 ml, la somme periodate restant + iodate formé pour des temps variables.

Temps en minutes	Volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ N/10 en ml	% de periodate réduit en iodate
5	35,8	92
10	35,2	97
20	34,9	100
30	34,9	100

Nous effectuons la même réaction en remplaçant la solution de periodate par une solution d'hexamolybdoperiodate de potassium. 6,93 g de complexe sont dissous à chaud dans 60 ml d'eau. Après refroidissement, nous ajoutons 40 ml de tampon pH 3 et 60 ml de la solution de glycol et nous amenons le volume à 200 ml avec de l'eau.

Nous prélevons, comme précédemment, 20 ml pour chaque essai.

Temps en minutes	Volume de $S_2O_3^{2-}$ N/10 en ml	% de periodate du complexe réduit
5	39,87	0
10	39,80	0
20	39,87	0
40	39,85	0
1080	39,82	0

A pH 3 le glycol ne réduit donc pas le periodate du complexe. Nous avons voulu vérifier que le comportement du complexe était le même pour un pH plus acide qui correspond à l'acide hexamolybdoperiodique en solution. Nous effectuons à cet effet, le mélange suivant :

4 ml HIO_4 0,657 M

23,40 ml d'acide molybdique 0,668 M

30 ml de glycol.

Nous amenons à 100 ml avec de l'eau. Le pH de la solution est de 1,55 (mesure faite au pHmètre). Les prises d'essai sont de 10 ml.

Temps en minutes	Volume de $S_2O_3^{2-}$ N/10 en ml	% de periodate du complexe réduit
5	20,63	0
10	20,63	0
20	20,65	0
40	20,60	0
1080	20,60	0

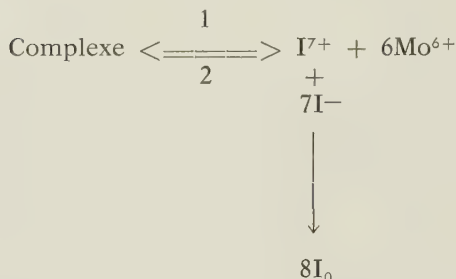
Donc pas d'action du glycol sur le complexe à pH 1,55.

Conclusion

A pH 1,55 comme à pH 3, le glycol est sans action sur le complexe.

B) Action des iodures.

L'action des iodures sur le periodate correspond à la méthode de dosage du periodate que nous avons déjà utilisée dans ce présent travail. Nous avons observé l'action des iodures sur le complexe par voie chimique : 400 mg de complexe sont dissous à chaud dans le minimum d'eau (10 ml environ). Après refroidissement, nous ajoutons 50 ml de tampon pH 3 et 3 à 4 g de KI et nous titrons l'iode libéré par $S_2O_3^{2-}$ N/10 : 0,1 ml. Mais le virage ne tient que quelques minutes. Au bout de 5 minutes il est nécessaire de rajouter 0,05 ml de $S_2O_3^{2-}$ N/10. Cette action des iodures est donc pratiquement nulle au départ. L'évolution en fonction du temps semble correspondre à un déplacement lent d'équilibre suivant le schéma :



L'addition d'iodeure déplace l'équilibre dans le sens 1. Comme la réaction $7I^- + I^{7+} \longrightarrow 8I_0$ est très rapide, la vitesse de formation de l'iode dépend uniquement de la vitesse de décomposition du complexe. Pour vérifier ce résultat, nous avons étudié l'action des iodures sur le complexe stabilisé par des quantités croissantes de molybdate. Nous avons remplacé le sel hexamolybdopériodique par un mélange de I^{7+} et de molybdate.

1 ml de I^{7+} 0,100 M + 15 ml de tampon pH 3 + n ml de molybdate de sodium M. Pour chaque rapport $R = Mo^{6+} / I^{7+}$ nous avons mesuré le pourcentage de periodate réduit.

Mo^{6+} (n ml)	$R = Mo^{6+} / I^{7+}$	$S_2O_3^{2-}$ 0,0100 N en ml	% de periodate réduit
0,60	6	1,09	1,07
0,90	9	0,85	0,77
1,20	12	0,60	0,46
1,50	15	0,35	0,15
1,80	18	0,28	0,06
2,10	21	0,25	0,025
2,40	24	0,23	0
2,70	27	0,22	0
3,00	30	0,23	0
3,30	33	0,22	0

Les dosages par l'hyposulfite ont été effectués aussitôt après avoir ajouté KI. Ceci est important car dans le cas du rapport 6 surtout il est nécessaire de rajouter de l'hyposulfite en fonction du temps. Dans le cas des rapports 21 à 33, la quantité d'hyposulfite ajoutée semble correspondre à un résidu d'iodate dans le periodate, car cette quantité est indépendante du temps comme nous allons le voir par la suite. Nous considérons donc ces 0,23 ml comme un blanc. Dans le cas R = 30 nous avons suivi l'évolution, c'est-à-dire l'apparition de l'iode en fonction du temps pour les pH 2, 3, 4 qui correspondent à des pH où le complexe est stable. Dans tous les cas, nous avons fait un blanc, car l'oxydation des iodures à l'air peut devenir sensible au bout de plusieurs heures. Le blanc est composé de : 20 ml de tampon + 4 g de KI. La solution est composée de : 1 ml de I^{7+} + 3 ml Mo^{6+} + 20 ml de tampon + 4 g de KI.

Temps en minutes	5	10	15	30	45	65	120
Volume en ml							
Blanc pH 2	0,02	0,04	0,05	0,08	0,10	0,14	0,22
Sol. pH 2	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26	0,32	0,39
Différence	0,16	0,16	0,17	0,16	0,16	0,18	0,17 = cte.
Blanc pH 3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04
Sol. pH 3	0,18	0,18	0,18	0,18	0,20	0,20	0,20
Différence	0,16	0,16	0,16	0,16	0,18	0,16	0,16 = cte.
Blanc pH 4	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sol. pH 4	0,20	0,23	0,23	0,23	0,27	0,27	0,33
Différence	0,18	0,21	0,21	0,21	0,25	0,25	0,31 = très légère variation

Les différents volumes indiqués représentent les volumes d'hyposulfite 0,0100 N versés. De cette étude, nous en déduisons que *les ions I^- ne réduisent pas le complexe*, mais que par suite de l'existence d'un équilibre, ces ions I^- déplacent très lentement le periodate du complexe avec libération d'iode. Cet équilibre est déplacé d'autant peu lentement que nous stabilisons le complexe par un gros excès de molybdate. Ce résultat est très important car nous pouvons en déduire un dosage d'iodate en présence de periodate.

La stabilité du complexe est maxima pour les pH 2 et 3. En effet, pour ces pH, la quantité d'hyposulfite consommée (solution moins blanc) est indépendante du temps et correspond donc à une impureté réagissant initialement (IO_3^-). A pH 4 la quantité d'hyposulfite consommée croît très légèrement indiquant une attaque très lente du periodate, due à ce que nous approchons de la limite supérieure de stabilité du complexe au pH élevés.

B' — Application : dosage des iodates en présence de periodate (63).

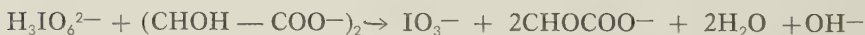
Dans de nombreuses réactions on utilise le periodate comme oxydant. C'est un oxydant énergique mais qui réagit lentement. Aussi est-il nécessaire d'ajouter un excès de periodate pour obtenir une vitesse convenable. Comme par réduction le periodate donne de l'iodate, on est amené à doser un mélange d'iodate formé et de periodate restant. Jusqu'à présent, aucune méthode ne permet de doser seul l'iodate formé. De nombreuses méthodes permettent de titrer seul le periodate restant. Ces méthodes ne peuvent espérer une très bonne précision car en général l'excès de periodate est important par rapport à la quantité réduite en iodate. Parmi ces méthodes, nous trouvons :

— la méthode de FLEURY (64) : on réduit I^{7+} en I^{5+} par I^- en milieu bicarbonaté et on titre l'iode formé par As_2O_3 . Cette méthode reste limitée car elle donne lieu dans certains cas à des réactions induites.

— la méthode de PECHARD (49) que nous avons déjà utilisée dans ce présent travail : on réduit en milieu acide I^{7+} en I^{5+} par Fe^{2+} en excès, et on titre l'excès de Fe^{2+} par Ce^{4+} ou Mn^{7+} . Cette méthode est également limitée car elle donne lieu à des réactions induites avec certains composés organiques (62).

— la méthode de GLEU (65) qui consiste à titrer en milieu acide I^{7+} par As_2O_3 en présence d'orthophenanthroline ferreuse comme indicateur et de $RuCl_3$ comme catalyseur.

— la méthode MALAPRADE (66) qui est une méthode alcalimétrique utilisant l'action d'un excès de tartrate neutre sur $H_3IO_6^{2-}$ schématisée par :



On titre OH^- libéré. Ce procédé exige une neutralisation préalable de la solution vers pH 9,5 (thymolphthaléine) et est de ce fait moins précis que la méthode de FLEURY. Par contre, il est très vraisemblable qu'une telle réaction ne conduise pas à des oxydations induites.

— une autre méthode permet de titrer la somme periodate + iodate. Elle correspond à l'action de I^- en milieu acide. Un periodate libère 8 I_0 et un iodate 6 I_0 . L'iode libéré est titré par l'hyposulfite. Quoiqu'étant basée sur l'iodométrie, cette méthode n'est pas très précise car elle nécessite d'effectuer une différence de deux lectures toutes deux considérables par rapport à cette différence.

Notre méthode présente donc deux avantages :

- Elle ne nécessite plus de titrer le periodate avant réaction.
- Elle permet de titrer directement l'iodate seul avec la précision de l'iodométrie.

Principe et mode opératoire.

Dans une solution contenant periodate et iodate, nous complexons le periodate par les ions molybdates à pH 3 (solution tampon monochloracétique). Pour avoir une complexation quasi totale, la concentration en molybdate doit être de l'ordre de 30 fois la concentration en periodate (5 fois la quantité théorique). Ensuite, nous ajoutons KI et nous titrons l'iode libéré par l'action de I^- sur IO_3^- par une solution d'hyposulfite. Pour ne pas consommer trop de tampon en ajoutant le molybdate de sodium, nous amenons au préalable la solution de molybdate vers pH 3 à l'aide H_2SO_4 .

Pour 10 ml de Mo^{6+} M nous ajoutons 10 ml d' H_2SO_4 1,4 N.

Vérification de la méthode.

1) *Dosage de l'iodate en concentration de même ordre que celle du periodate :*

10 ml KIO_3 0,200 N

4 ml $K_2H_3IO_6$ 0,100 M

Nous complexons le periodate par le mélange :

50 ml de tampon pH 3

12 ml de Na_2MoO_4 M

12 ml d' H_2SO_4 1,4 N

Nous ajoutons KI. L'iode libéré correspond à 17,50 ml d'hyposulfite 0,114 N. La valeur théorique est 17,55 ml. Donc le résultat est exact à $1/400^e$ près. Si nous repassons en milieu acide H_2SO_4 1/9, nous décomplexons le periodate que nous pouvons alors titrer. Nous rajoutons 28,10 ml d'hyposulfite, ce qui correspond au dosage exact du periodate total.

2) *Dosage de faibles quantités d'iodate à côté de quantités importantes de periodate.*

0,50 ml de $K_2H_3IO_6$ M/10

3 ml de Mo^{6+} M

3 ml de H_2SO_4 1,4 N

10 ml de tampon pH 3.

Blanc : + IK ——— 0,12 ml d'hyposulfite 0,01006 N

1 ml IO_3^- 0,0100 N : 1,11 ml — Blanc : 0,99 ml

1,25 ml » : 1,37 ml — Blanc : 1,25 ml

1,50 ml » : 1,61 ml — Blanc : 1,49 ml

1,75 ml » : 1,85 ml — Blanc : 1,73 ml

2,00 ml » : 2,10 ml — Blanc : 1,98 ml

D'après ces résultats, nous nous rendons compte qu'il est possible de doser avec une précision supérieure au $1/100^e$ de très faibles quantités d'iodate (de l'ordre de 10^{-6} M). De même nous avons dosé des traces d'iodate dans le periodate bipotassique cristallisé. 400 mg de $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, $3\text{H}_2\text{O}$ + 30 ml de Mo^{6+} M + 50 ml de tampon pH 3 + 30 ml de H_2SO_4 1,4 N + KI : 0,27 ml de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,0114 N. L'origine de cette très faible quantité d'iodate est incertaine car elle peut venir soit d'une impureté dans le sel, soit d'une très légère action des réactifs. Si on la considère comme une impureté, ce periodate bipotassique est pur à 99,97 %.

L'influence des réactifs sur le blanc ainsi que les applications analytiques de ce dosage font l'objet d'un autre travail dans le laboratoire de Monsieur le Professeur MALAPRADE. Nous pouvons déjà dire que, l'influence des réactifs est négligeable lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment concentrées pour utiliser l'hyposulfite N/10. L'influence principale est celle du tampon qui peut représenter au maximum quelques $1/10^e$ de ml d'hyposulfite N/100 (Mme HUTIN) (67).

3) Limitation du dosage par le pH

Nous réalisons le mélange suivant :

20 ml de tampon pH 3

3 ml de Mo^{6+} M

1 ml de I^{7+} M/10.

A l'aide de H_2SO_4 1/9 ou de NaOH selon le cas nous ajustons le pH au pHmètre. Pour chaque mélange de pH déterminé, nous mesurons le blanc avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ N/100.

pH 1,20 1,15 ml	pH 1,30 0,45 ml	pH 1,50 0,35 ml	
Il y a libération d'iode au cours du temps.	Il y a libération d'iode au cours du temps.	+ 0,25 ml au bout de 5 mn	
pH 1,75 0,25 ml	pH 2 0,13 ml	pH 3 0,12 ml	pH 4 0,12 ml
la solution est lé- gèrement bleutée (bleu 12 molybdo- silicique) précipité blanc de trimolyb- date de potassium	solution bleutée précipité blanc		

Le dosage reste donc valable de pH 2 à 4. Mais la valeur optima du pH reste 3 car à pH 4 l'action des iodures sur l'iodate devient plus faible.

Conclusion

L'inaction des iodures sur le complexe hexamolybdopériodique nous a permis de mettre au point un dosage des iodates à côté des périodates. Ce dosage reste valable entre pH 2 et 4 avec une valeur optima de 3. Cette méthode permet de doser, avec la précision de l'iodométrie en tenant compte qu'un iodate libère 6 iodes, des quantités très faibles d'iodate à côté de quantités importantes de périodate. Cette méthode augmente ainsi le champ d'utilisation du périodate en temps qu'oxydant.

C) Action des ions vanadyles VO^{2+}

LECLERC (62) a montré que les ions VO^{2+} réduisaient le periodate en iodate, mais que cette réaction n'était pas stoechiométrique à pH 3 ou 4 par suite de réactions secondaires du type complexation du periodate restant ou réduction induite.



L'action des ions vanadyles sur IO_3^- est très lente, ce qui permet de négliger dans la réaction précédente, la réaction secondaire :



Dans le cas du complexe nous avons suivi l'action de VO^{2+} par potentiométrie et par voie chimique.

1) *Par potentiométrie* (fig. 48) :

280 mg d'hexamolybdoperiodate de potassium sont dissous à chaud dans 10 ml d'eau distillée. Après refroidissement nous ajoutons 30 ml de tampon pH 3. Le potentiel se fixe à + 60 mV par rapport à l'électrode $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, $\text{K}_2 \text{SO}_4$ M/2

n ml VO^{2+} 0,100 M	VmV	nml	VmV
0	+ 60	1,00	— 150
0,25	— 90	4,00	— 154
0,50	— 145	10,00	— 160

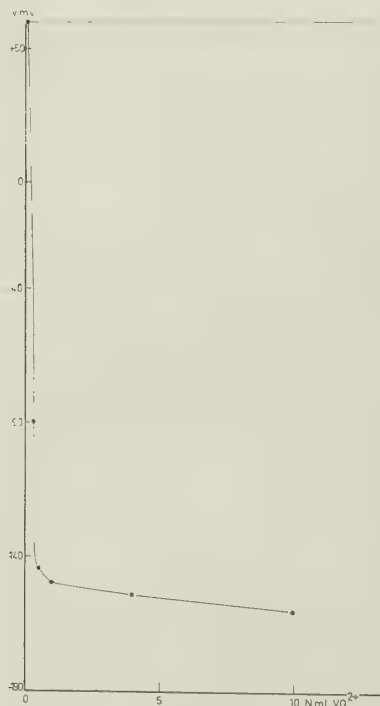


FIG. 48. — Détermination potentiométrique de l'action des ions vanadyles sur le complexe hexamolybdoperiodique.

D'après la courbe obtenue, nous pouvons conclure à l'inaction des ions vanadyles VO^{2+} sur le complexe.

2) Par voie chimique :

Nous titrons l'iodate formé en présence de periodate par la méthode que nous avons décrite précédemment.

280 mg de sel + 40 ml de tampon pH 3 + 10 ml VO^{2+} M/10.

Au bout de 5 minutes, nous ajoutons 10 ml Mo^{6+} M et 10 ml H_2SO_4 1,40 N.

Nous ajoutons KI et nous titrons l'iode libéré par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ N/10 : 0,05 ml, ce qui correspond à une réaction quasi nulle.

Conclusion

Les ions vanadyles VO^{2+} sont donc sans action sur le complexe à pH 3.

D — Action des ions Fe^{2+}

L'action de Fe^{2+} sur le periodate est très connue et fait l'objet du dosage de PECHARD (49). Le periodate est réduit en iodate selon la réaction : $\text{I}^{7+} + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{I}^{5+} + 2\text{Fe}^{3+}$

Pour déterminer l'action de Fe^{2+} sur le complexe, nous avons mis en présence un excès de Fe^{2+} et du complexe, et nous avons titré les ions Fe^{2+} restant par Mn^{7+} . 400 mg de sel complexe sont dissous à chaud. Dans un deuxième becher, nous effectuons le mélange suivant : 196 mg de sel de MOHR + 40 ml d'eau distillée et 5 ml de H_2SO_4 N/10. Nous versons le contenu du premier becher dans le deuxième.

Préparation de la solution de permanganate :

L'oxydation par les ions Mn^{7+} consomme des ions H^+ . Nous avons donc ajouté à la solution de permanganate, la quantité exacte d'ions H^+ nécessaire pour effectuer l'oxydation, de manière à ne pas provoquer des variations de pH qui pourraient entraîner la décomposition du complexe donc la libération de periodate.

Dans un ballon de 50 ml :

25 ml Mn^{7+} 0,0500 N

10 ml H_2SO_4 N.

Nous amenons à 50 ml avec de l'eau. Nouveau titre de Mn^{7+} : 0,0250 N.

Dans le dosage des ions Fe^{2+} en excès, le virage a lieu pour 19,55 ml de Mn^{7+} . La valeur théorique était 20 ml. Nous pouvons donc admettre, à un erreur de 2 % près, que les ions Fe^{2+} sont sans action sur le complexe. Cette erreur de 2 % peut s'expliquer par une légère oxydation du sel de MOHR en solution, oxydation d'autant plus sensible que le pH est peu acide.

E) Action des ions Mo^{5+}

Préparation d'une solution de Mo^{5+} :

Nous réduisons une solution de molybdate de sodium par le mercure en milieu chlorhydrique 3 N (68).

27 g de $\text{Na}_2 \text{MoO}_4$, 2 H_2O + 300 à 400 g de mercure + 50 ml HCl 3 N. Après agitation pendant 10 minutes, nous filtrons et nous amenons la solution obtenue à 1 l.

Détermination du titre de la solution :

Nous réoxydons la solution par Ce^{4+} .

Titre en Mo^{5+} : 0,1085 N.

Le titre en molybdène total déterminé par la méthode habituelle est de : 0,111 N.

Tout le molybdène se trouve donc bien sous forme de Mo^{5+} .

1) *Action de Mo^{5+} sur le periodate* (fig. 49) :

Nous réalisons le mélange suivant :

1 ml I^{7+} M/10

200 ml de tampon pH 2,5, 2M en acide monochloracétique.

Le courant imposé vaut 0,2 microampère. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé.

nmol Mo ⁵⁺	VmV	nmol	VmV	nmol	VmV	nmol	VmV
0	+ 870	1,00	+ 770	1,75	+ 698	4,05	+ 655
0,25	+ 850	1,25	+ 738	2,00	+ 688	5,50	+ 650
0,50	+ 825	1,35	+ 730	2,25	+ 685	6,50	+ 642
0,75	+ 800	1,50	+ 720	3,80	+ 658	8,00	+ 638
						10,00	+ 630

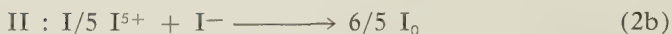
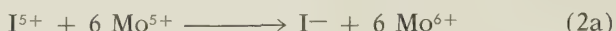
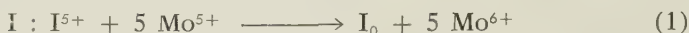


FIG. 49. — Détermination potentiométrique de l'action des ions Mo⁵⁺ sur le periodate.

L'addition de CCl₄ permet de mettre en évidence la présence d'iode. La courbe obtenue ne présente pas de point d'inflexion mais il est certain qu'une réaction se produit entre 0 et 2 ml de Mo⁵⁺. Pour expliquer cette présence d'iode, nous sommes amenés à étudier l'action de Mo⁵⁺ sur l'iodate dans les mêmes conditions de pH. Nous réalisons le mélange suivant : 1 ml de I⁵⁺ N/10 + 20 ml de tampon pH 2,5 + 5 ml de Mo⁵⁺ 0,108 M (en excès). Nous extrayons l'iode par CCl₄ et nous le dosons par l'hyposulfite N/10.

temps en minutes	Volume en ml de $S_2O_3^{2-}$ N/10	% de I^{5+} réduit
1 minute 30	0,32	32 %
8 minutes	0,72	72 %
10 minutes	0,90	90 %

Mo^{5+} réduit donc I^{5+} mais la réaction n'est pas instantanée. Deux types de réduction sont possibles.



La réaction (2a) nécessite que les ions Mo^{5+} réduisent I_0 en I^- . Nous allons donc vérifier expérimentalement s'il en est ainsi. Nous réalisons le mélange suivant :

10 ml de I_2 0,103 N. + 4 ml de Mo^{6+} 0,108 N + 200 ml de tampon pH 2,5. Au bout de 5 minutes nous titrons l'iode restant par $S_2O_3^{2-}$: 10,3 ml. Donc les ions Mo^{5+} sont sans action sur l'iode. La réaction II est donc impossible. Seule subsiste la réaction I.



Schéma de réduction du periodate par Mo^{5+} :



Réaction secondaire : $I^{5+} + 5 Mo^{5+} \longrightarrow I_0 + 5 Mo^{6+}$. Si l'on admet que cette réaction secondaire ne se fait qu'accessoirement, le point d'équivalence doit avoir lieu pour un rapport

$$Mo^{5+} / I^{7+} = \frac{2}{4/3} = 1,5, \text{ ce qui correspond dans le cas présent à}$$

1,39 ml de Mo^{5+} 0,108 N.

2) Action de Mo^{5+} sur le complexe

280 mg d'hexamolybdoperiodate de potassium sont dissous à chaud

dans le minimum d'eau. Nous ajoutons ensuite 50 ml de tampon de pH 2,5. Le potentiel mesuré par rapport à l'électrode $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, $\text{K}_2 \text{SO}_4$ M/2 est de + 50 mV. Nous versons progressivement Mo^{5+} :

pour 0,25 ml Mo^{5+} 0,108 N : V = — 140 mV

pour 10 ml Mo^{5+} 0,108 N : V = — 140 mV

donc pas d'action de Mo^{5+} sur le complexe.

F) Action des ions Ti^{3+} (fig. 50).

Après avoir étudié le comportement vis-à-vis du complexe des ions qui ne peuvent réduire que le periodate, nous allons examiner le cas de réducteur capable de réduire simultanément periodate et molybdate. Les ions Ti^{3+} réduisent I^{7+} en I^- et Mo^{6+} en Mo^{5+} . Nous réalisons le mélange suivant :

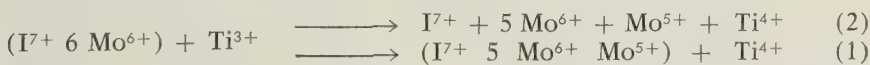
287,7 mg d'hexamolybdoperiodate de potassium

150 ml de tampon monochloracétique de pH 2,5

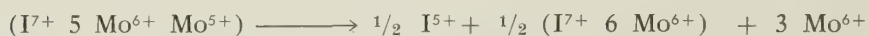
Nous mesurons les potentiels par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$, KCl saturé. Le titre de TiCl_3 est 0,0739 N.

Nml TiCl_3	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV
0	+ 470	4,50	+ 405	8,75	+ 140	29,00	— 287
0,50	+ 530	5,00	+ 390	9,50	+ 90	30,00	— 290
1,00	+ 550	5,50	+ 370	10,00	+ 60	32,00	— 291
2,00	+ 530	6,00	+ 327	15,00	— 137	34,00	— 293
2,50	+ 510	6,50	+ 282	17,00	— 181	35,00	— 293
3,00	+ 490	7,00	+ 252	19,00	— 220	41,00	— 293
3,50	+ 465	7,50	+ 227	20,00	— 231		
4,00	+ 443	8,20	+ 180	24,00	— 273		

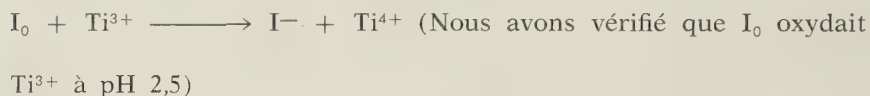
La courbe ne présente aucun point d'inflexion. Ceci peut s'expliquer par le fait que plusieurs réactions se superposent, réactions que nous schématisons ainsi (en tenant compte des résultats dans la réduction du periodate par Mo^{5+}). Pour simplifier, nous écrirons la formule du complexe hexamolybdoperiodique : $\text{I}^{7+} 6 \text{ Mo}^{6+}$) :



Dans le cas de (1) la réaction se poursuit par la réoxydation de Mo^{5+} en Mo^{6+} par I^{7+} à l'intérieur du complexe. Si nous admettons que le complexe molybdoiodique est instable dans les conditions présentes, la réaction est la suivante :



d'autre part



Dans le cas de (2) la réaction se poursuit par :



que le processus (1) ou (2) se produise nous aurons toujours l'équation globale suivante :



Nous allons vérifier que cette réaction est totale en présence d'un excès de Ti^{3+} . Après avoir versé les 41,0 ml de TiCl_3 0,0739 N (Voir expérience potentiométrique précédente), nous réoxydons Mo^{5+} et Ti^{3+} en excès par Ce^{4+} en milieu H_2SO_4 1/9. L'excès de Ce^{4+} libère de l'iode que l'on titre par l'hyposulfite. Pour 18 ml de Ce^{4+} 0,0854 N ajoutés, l'iode libéré correspond à 1,55 ml d'hyposulfite N/10. En appelant x l'avancement de la réaction (I) nous avons :

$$\begin{aligned} 18.10^{-3} \times 0,0854 &= 1,55 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1} + 6 \times 286,7.10^{-3}/1385 + \text{Ti}^{3+} \text{ excès.} \\ &= 1,55.10^{-4} + 1,24 \times 10^{-3} + \text{Ti}^{3+} \text{ total} - 14 \times 286,7/1385 \\ &= 1,55.10^{-4} + 1,24 \times 10^{-3} + 0,0739 \times 41.10^{-3} - 2,90 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

d'où $x = 0,99$. Nous pouvons admettre que la réaction (I) est totale.

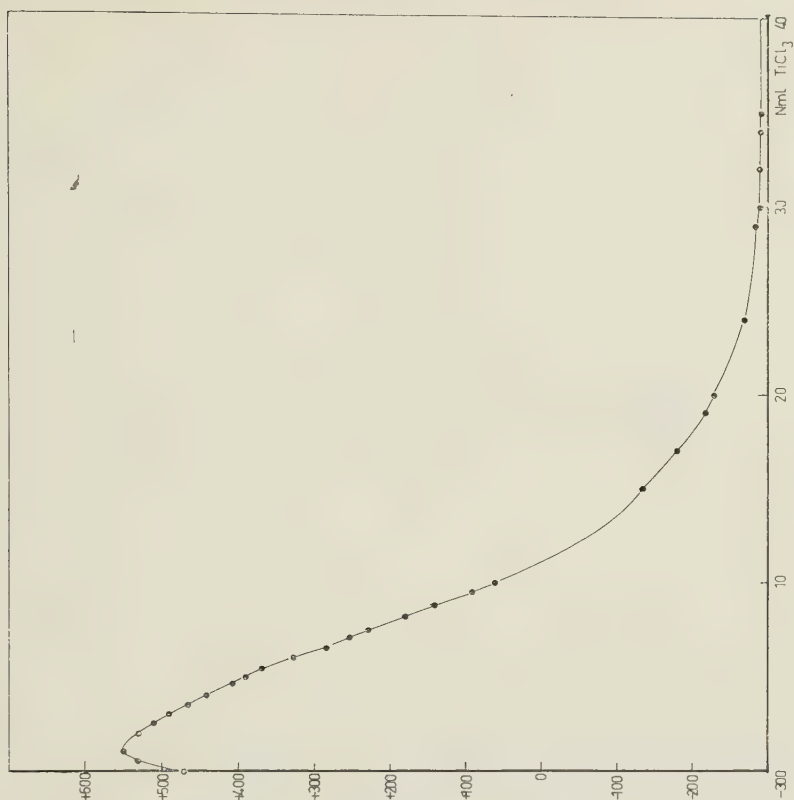


FIG. 50. — Détermination potentiométrique de l'action des ions Ti^{3+} sur le complexe hexamolybdoperiodique.

CONCLUSION

L'inertie du complexe hexamolybdoperiodique vis-à-vis des réducteurs capables de réduire uniquement le periodate, nous montre que le pouvoir oxydant du periodate est masqué dans le complexe. Seuls les réducteurs capables d'attaquer la coque formée par les 6 molybdènes pourront atteindre le periodate et provoquer la décomposition du complexe. Il en est ainsi du réducteur Ti^{3+} .

Cette inertie du complexe vis-à-vis des iodures nous a permis de doser les iodates à côté des periodates complexés par un excès de molybdate.

Nous allons voir, dans le chapitre suivant, si cette inertie se retrouve dans le complexe hexamolybdotellurique très comparable au complexe précédent.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DU COMPLEXE HEXAMOLYBDOTELLURIQUE DOSAGE DE L'ACIDE TELLURIQUE ET DU TELLURE

PLAN

- I — Etude de la formation du complexe en solution aqueuse :
courbe de neutralisation du mélange stoechiométrique des
acides molybdique et tellurique.
- II — Préparation de l'hexamolybdotellurate de potassium.
- III — Polarographie du complexe
- IV — Réduction du complexe par Ti^{3+} et I^- .
- V — Applications analytiques — Dosage de l'acide tellurique et
du tellure.

L'acide tellurique se combine à l'acide molybdique pour donner le complexe hexamolybdotellurique. MIOLATTI (70), MELLOCH et WOODSTOCK (73), WOOD et CARLSON (71) en ont préparé les sels neutres $M'_6 (TeO_6 \cdot 6 MoO_3) \cdot n H_2O$ ou $M'_6 (Te \cdot 6 MoO_4) \cdot n H_2O$ avec $M' = K, Na, Li, NH_4, Cs, Rb$. L'acide hexamolybdotellurique correspondant est instable.

Nous nous proposons dans ce présent travail de reprendre l'étude de ce complexe : étude de sa formation et de sa stabilité en solution aqueuse vis-à-vis les bases et les réducteurs. Nous chercherons enfin à appliquer les résultats obtenus à des fins analytiques.

I — FORMATION DU COMPLEXE EN SOLUTION AQUEUSE

A) Préparation des acides tellurique et molybdique.

1) *Acide tellurique.*

Nous utilisons la méthode de préparation de FOUASSON (72). Nous oxydons par l'eau oxygénée à 110 V du tellure en poudre en chauffant au bain-marie. Au bout de quelques jours, le tellure est entièrement oxydé. La liqueur obtenue laisse déposer par évaporation des cristaux blancs très fins d'acide tellurique, qu'on essore sur verre fritté. Pour purifier davantage cet acide, nous effectuons une recristallisation qui élimine ainsi toute trace d'eau oxygénée. Cet acide est dosé par acidimétrie : méthode de ROSENHEIM et WEINHEBER (74). A une quantité déterminée d'acide tellurique, on ajoute de la glycérine neutre et un excès de BaCl_2 et de KOH titré. Il précipite BaH_4TeO_6 . L'excès de KOH est titré par une solution d'acide oxalique en présence de phénolphtaléine comme indicateur. On détermine ainsi la masse moléculaire de l'acide : masse moléculaire théorique 229,6 ; masse moléculaire trouvée : 231, 232. On peut donc admettre que l'acide est pur et correspond à la formule H_6TeO_6 .

2) *Acide molybdique.*

On utilise la même méthode que précédemment. On fait passer sur une colonne échangeuse de cations une solution de paramolybdate d'ammonium. L'absence des ions NH_4^+ dans la solution obtenue et vérifiée par le réactif de NESSLER.

Titre de la solution : 0,178 M.

B) Neutralisation pHmétrique par NaOH d'un mélange stoechiométrique des acides molybdique et tellurique (fig. 51).

Nous mélangeons ces deux acides dans le rapport 6 pour 1. Ainsi pour 30 ml d'acide molybdique 0,178 M nous ajoutons 5 ml d'acide tellurique 0,178 M.

Titre de la solution de soude : 0,53 N.

Nml NaOH	pH	Nml	pH	Nml	pH	Nml	pH
0	1,97	4,25	2,43	8,00	3,90	11,50	11,57
0,50	2,01	4,50	2,45	8,25	4,20	11,75	11,64
1,00	2,05	4,75	2,49	8,50	4,47	12,00	11,67
1,25	2,07	5,00	2,53	8,75	4,70	12,25	11,72
1,50	2,09	5,25	2,58	9,00	4,90	12,50	11,75
1,75	2,11	5,50	2,65	9,25	5,10	12,75	11,77
2,00	2,13	5,75	2,71	9,50	5,30	13,00	11,80
2,25	2,15	6,00	2,75	9,75	5,63	13,50	11,82
2,50	2,19	6,25	2,82	10,00	6,05	14,00	11,85
2,75	2,22	6,50	2,85	10,10	6,30	14,50	11,89
3,00	2,26	6,75	2,93	10,25	9,30	15,00	11,92
3,25	2,29	7,00	3,03	10,50	10,90	15,50	11,95
3,50	2,32	7,25	3,21	10,75	11,25	16,00	11,97
3,75	2,33	7,50	3,40	11,00	11,40		
4,00	2,37	7,75	3,65	11,25	11,50		

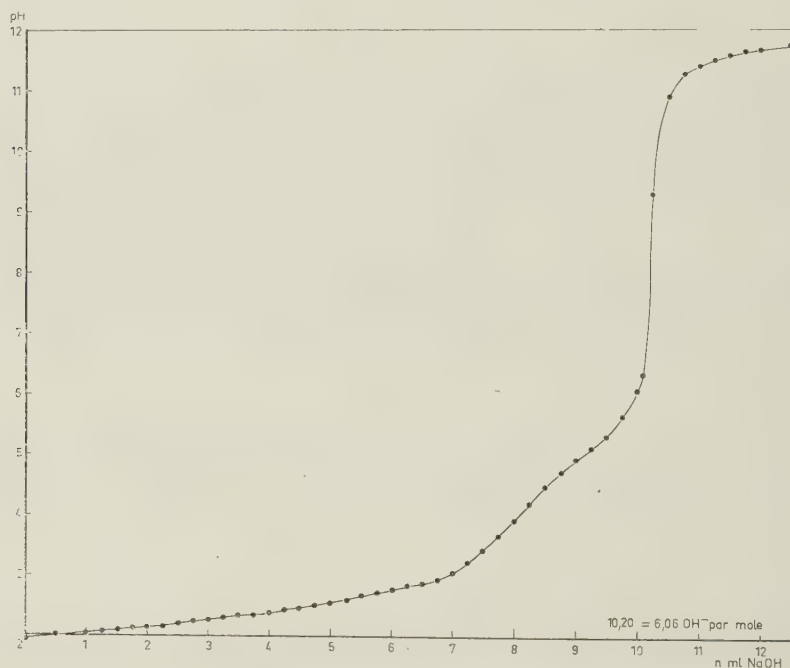


Fig. 51. — Neutralisation pHmétrique d'un mélange stoechiométrique des acides molybdique et tellurique.

La courbe obtenue présente deux points d'inflexion :

- le premier situé entre pH 3 et 5 est très mal défini.
- le deuxième très bien défini correspond à 6 OH⁻ par mole de complexe, en admettant une complexation totale.

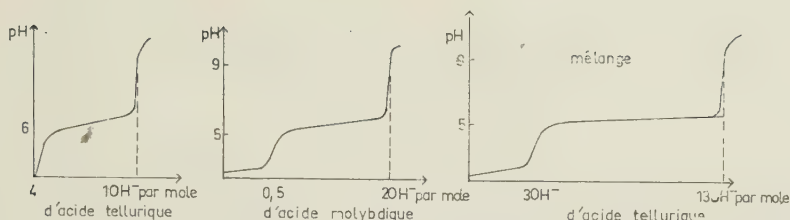


FIG. 52. — Courbe de neutralisation des acides molybdique et tellurique pris isolément.

Cette courbe est tout à fait différente de celle obtenue dans le cas d'un simple mélange. En effet, pour un mélange (fig. 52), la courbe de neutralisation n'est autre que la superposition des courbes de neutralisation de chaque constituant. On peut donc conclure que le mélange stoechiométrique conduit à la formation quantitative du complexe, qui est assez stable vis-à-vis des bases, puisque le sel neutre correspond à pH 8. Mais en observant le pH de ce sel neutre, on se rend compte qu'il diminue lentement jusqu'à pH 6,9. Il y a donc décomposition lente. Cette stabilité relative vis-à-vis des bases est à noter car elle est très rare chez les hétéropolyacides molybdiques.

II — PREPARATION DU SEL HEXAMOLYBDOTELLURIQUE

A) Préparation de l'hexamolybdotellurate de potassium — A

Nous avons repris la méthode décrite par MIOLATTI, MELLOCH et WOOD; on mélange MoO_3 , acide tellurique et KOH dans les proportions déduites de la réaction :



B) Préparation du sel potassique correspondant au premier point d'inflexion sur la courbe pHmétrique de neutralisation — B

Nous mélangeons MoO_3 et H_6TeO_6 en quantité stoechiométrique. MoO_3 est dissous à chaud. Après refroidissement, on ajoute KOH jusqu'à décoloration de l'hélianthine. Au bout de quelques jours, il apparaît de très beaux cristaux blancs, mais le milieu s'acidifie et l'hélianthine reprend sa teinte acide. Les cristaux déposés sont donc plus basiques que la solution initiale.

C) Analyse des sels A et B

1) Dosage du tellure.

Nous avons utilisé une méthode acidimétrique que nous avons mise au point et que nous décrirons par la suite (voir page 176).

Pour 1000 g de sel :

Sel A : Te : 0,680 atome-g

Sel B : Te : 0,682 atome-g

2) Dosage du molybdène.

L'amalgame de zinc réduit en milieu acide H_2SO_4 $1/9 \text{ Te}^{6+}$ en Te_0 . Nous séparons amalgame + Te_0 de la solution. Nous dosons le molybdène par la méthode habituelle sur le filtrat.

Pour 1000 g de sel :

Sel A : Mo : 4,08 atomes-g

Sel B : Mo : 4,10 atomes-g

d'où $\text{Mo/Te} = 6,00$ pour le sel A et 6,02 pour le sel B.

3) Dosage du potassium.

Nous vérifions que la solution des sels A et B est neutre vis-à-vis du rouge de phénol. Nous pouvons donc conclure que les sels A et B sont les sels neutres de l'acide hexamolybdotellurique. Ils correspondent à la formule $\text{K}_6 (\text{TeO}_6 \cdot 6 \text{ MoO}_3) \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ avec $x = 8$, la masse moléculaire déterminée à partir de la quantité de tellure étant de 1470.

Nous pouvons donc conclure que le sel neutre existe à l'état solide, comme l'avaient signalé MIOLATTI, MELLOCH et WOOD, et que le premier point d'inflexion ne correspond pas à l'existence d'un sel bien défini. La variation de pH correspondante montre que l'acide hexamolybdotellurique possède 6 fonctions acides de force différente. Certainement 4 fonctions de pK_A très voisins (compris entre 2 et 3) et deux fonctions de pK_A plus élevés (près de 5).

III — POLAROGRAPHIE DU COMPLEXE HEXAMOLYBDOTELLURIQUE

(fig. 53)

Avant d'étudier la réduction du complexe, nous avons voulu déterminer par polarographie, comme dans le cas du complexe hexamolybdopériodique, les stades possibles de réduction.

Les essais effectués avec une électrode de platine tournante ayant été négatifs par suite d'une grande instabilité des intensités de courant, nous avons pris l'électrode à goutte de mercure. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturé.

La polarographie est effectuée pour différentes concentrations en complexe dans une solution tampon monochloracétique de pH 3. Le polarogramme obtenu présente un nombre important de vagues plus ou moins définies. Dans ce cas, il paraît difficile d'en tirer des conclusions concrètes. Nous nous sommes contentés de le comparer à celui des acides tellurique et molybdique. Nous pouvons simplement conclure que le complexe ne se comporte pas comme un simple mélange des acides tellurique et molybdique.

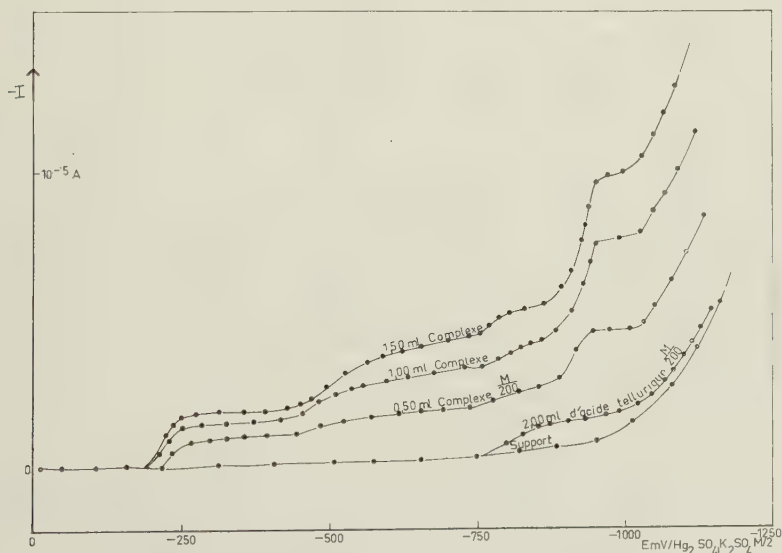


FIG. 53. — Polarographie du complexe hexamolybdotellurique.

IV — REDUCTION DU COMPLEXE HEXAMOLYBDOTELLURIQUE

A) Réduction par Ti^{3+} (fig. 54).

Nous opérons à pH 2,5 (tampon monochloracétique). Nous savons que dans ces conditions Mo^{6+} est réduit en Mo^{5+} . De même l'acide tellurique est réduit jusqu'au stade Te_0 (75). L'ampérométrie n'ayant donné aucun résultat (instabilité des intensités) nous avons utilisé la potentiométrie à deux électrodes indicatrices de platine et à intensité imposée $I = 0,2$ microampère pour suivre cette réduction. Pour 367,5 mg d'hexamolybdotellurate de potassium soit $2,50 \cdot 10^{-4}$ mole. Titre de Ti^{3+} : 0,052 N.

Nml Ti^{3+}	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV	Nml	VmV
0	570	2,50	362	5,00	360	31,00	360
0,25	530	2,75	361	6,00	360	33,00	360
0,50	450	3,00	361	7,00	360	35,00	360
0,75	420	3,25	360	8,00	360	40,00	360
1,00	400	3,50	360	10,00	360	50,00	360
1,25	390	3,75	360	13,00	360		
1,50	380	4,00	360	16,00	360		
1,75	370	4,25	360	20,00	360		
2,00	365	4,50	360	25,00	360		
2,25	363	4,75	360	27,00	360		

Les potentiels sont lents à s'établir. La solution brunit progressivement et il se forme au fond un dépôt noir de tellure. Ti^{3+} provoque donc la décomposition du complexe, nous retrouvons ici les résultats obtenus avec le complexe hexamolybdopériodique.

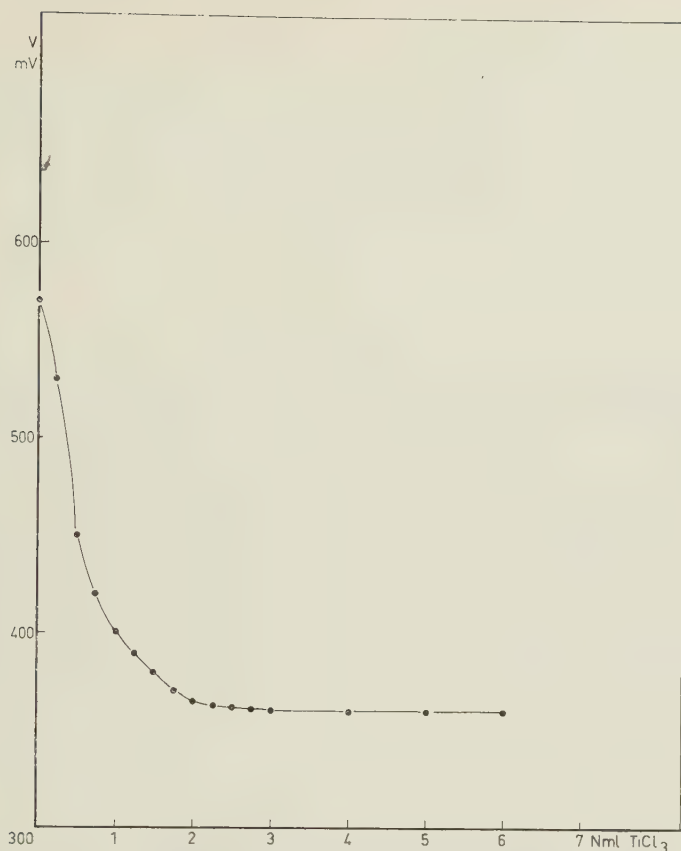


Fig. 54. — Détermination potentiométrique de l'action des ions Ti^{3+} sur le complexe hexamolybdotellurique.

B) Réduction par I^-

Nous opérons à pH 3 (tampon monochloracétique). Nous avons vérifié tout d'abord que I^- réagissait sur Te^{6+} avec formation d'iode et de TeI_4 (76). Ensuite nous avons fait réagir un excès d'iodure de potassium sur 300 mg d'hexamolybdotellurate de potassium dissous dans 50 ml de tampon pH 3. Au bout de 10 minutes, il n'y a aucune trace d'iode dans la solution (aucune coloration de l'emploi d'amidon). Au bout de 30 minutes, il est nécessaire d'ajouter 0,10 ml d'hyposulfite N/100 pour réduire l'iode formé. En recommençant la même expérience en présence d'un excès de Mo^{6+} pour stabiliser le complexe, nous n'observons aucun dégagement d'iode au bout de 2 heures. Nous pouvons donc conclure que I^- ne réduit point le complexe et que, comme dans le complexe hexamolybdopériodique, le pouvoir oxydant de Te^{6+} est masqué.

Conclusion

Le pouvoir oxydant de Te^{6+} est masqué dans le complexe. Seuls, les réducteurs capables de réduire Mo^{6+} en Mo^{5+} , donc capables d'attaquer la coque protectrice pourront réduire Te^{6+} du complexe. Ainsi se justifie l'action des ions Ti^{3+} et l'inaction des ions I^- . Le complexe hexamolybdotellurique ne possède donc pas de produit de réduction stable. Nous retrouvons les propriétés du complexe hexamolybdopériodique.

V — APPLICATION ANALYTIQUE DES RESULTATS :

DOSAGE ALCALIMETRIQUE

DE L'ACIDE TELLURIQUE ET DU TELLURE

Comme nous l'avons déjà signalé, le complexe hexamolybdotellurique est assez stable vis-à-vis des bases. Nous avons donc cherché à exploiter cette propriété dans la recherche d'un dosage d'acide tellurique et de tellure d'une manière plus générale.

Mme RIPAN (77) avait déjà remarqué cette stabilité et avait trouvé que l'on pouvait encore l'augmenter par un excès d'ions Mo^{6+} . Elle en avait déduit un dosage d'acide tellurique dont le principe est le suivant :

A une quantité déterminée d'acide tellurique on ajoute un excès de molybdate de sodium (12 fois la quantité théorique) il se produit la réaction suivante :



Mme RIPAN titre les ions OH^- libérés par une solution d'acide nitrique. Elle détermine le point d'équivalence par potentiométrie. En traçant la courbe dérivée $\Delta E / \Delta \text{Vml} = f(\text{Vml})$, elle augmente la précision du dosage qui est limité essentiellement par la détermination du point d'équivalence. Cette méthode de dosage semble donner de bons résultats mais elle est longue et limitée par son auteur à l'acide tellurique. Nous nous sommes donc proposés de reprendre l'étude de ce dosage en portant particulièrement nos efforts sur la durée et la généralisation du dosage.

A) Diminution du temps de dosage.

En remplaçant la détermination potentiométrique du point d'équivalence par une détermination colorimétrique (à l'aide d'un indicateur coloré approprié) beaucoup plus rapide, il est possible de raccourcir la durée d'un dosage.

1) *Détermination de l'indicateur coloré.*

La courbe de neutralisation de l'acide hexamolybdotellurique nous montre que l'inflexion correspondant à 6 OH^- par mole se situe entre pH 6,5 et 8,5. Nous devons donc choisir un indicateur qui vire dans cette zone de pH. L'excès de molybdate neutre ne gênera pas car cette zone de pH correspond à la zone d'existence des ions MoO_4^{2-} . L'indicateur choisi est le rouge de phénol qui vire entre pH 6,6 et 8,4.

2) *Essai de dosage direct par H_2SO_4*

Nous réalisons tout d'abord le mélange d'acide tellurique - molybdate neutre de sodium. Pour 10 ml d'acide tellurique 0,0500 M. nous ajoutons 15 ml de molybdate M. Nous titrons ensuite par H_2SO_4 0,200 N. Le point d'équivalence théorique correspond à 15,00 ml d'acide sulfurique puisque 1 mole d'acide tellurique libère par suite de la complexation 6 OH^- .

Nous constatons expérimentalement qu'à partir de 13,00 ml d'acide sulfurique, la réaction est lente et le virage ne tient pas. On est obligé de rajouter progressivement de l'acide sulfurique. Il n'est donc pas possible d'effectuer un dosage direct en présence d'indicateur. La formation du complexe n'est pas suffisamment rapide pour le permettre. Dans le cas de Mme RIPAN, l'établissement d'une courbe potentiométrique point par point, est assez long pour atteindre une formation complète du complexe hexamolybdotellurique.

3) *Dosage en retour.*

Nous avons remarqué expérimentalement qu'en ajoutant un excès d'acide sulfurique (10 ml environ de plus que la quantité théorique) et en titrant en retour l'excès d'acide par NaOH le virage correspondait à une formation totale du complexe.

a) *Mode opératoire :*

A nml (de l'ordre de 10 ml) d'acide tellurique 0,0500 M. on ajoute environ 15 ml de molybdate de sodium M. On titre rapidement par H_2SO_4 0,200 N. en présence de rouge de phénol. L'indicateur vire du rose-violet au jaune pour 13 à 14 ml d'acide sulfurique. On ajoute alors environ 10 ml d'acide et on titre en retour par NaOH 0,200 N.

b) *Calculs.*

Quantité d'ions OH^- libérée par la formation du complexe =
quantité totale d'ions H^+ introduite par H_2SO_4 moins quantité
d'ions H^+ en excès = quantité totale d'ions H^+ introduite moins

quantité d'ions OH^- ajoutée en retour. Comme une mole d'acide tellurique libère par complexation 6 OH^- , quantité d'acide tellurique introduite = (quantité totale d'ions H^+ introduite moins quantité d'ions OH^- ajoutée en retour) divisée par 6.

4
c) *Résultats.*

Quantité d'acide tellurique introduite	Quantité retrouvée
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,96.10 ⁻⁴ mole
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,98.10 ⁻⁴ mole
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,98.10 ⁻⁴ mole
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,99.10 ⁻⁴ mole
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,99.10 ⁻⁴ mole
2,50.10 ⁻⁴ mole	2,49.10 ⁻⁴ mole
1,00.10 ⁻⁴ mole	1,00.10 ⁻⁴ mole

Nous pouvons conclure que ce dosage d'acide tellurique est très rapide et précis (Erreur relative inférieure à 0,5 %).

4) *Dosage par cette méthode des tellurates.*

Par addition d'un excès d'acide fort comme H_2SO_4 à une solution de tellurate, on obtient un mélange d'acide fort et d'acide tellurique. On doit choisir un indicateur coloré qui permette de neutraliser seul l'excès d'acide fort sans toucher à l'acide tellurique. D'après la courbe de neutralisation de l'acide tellurique on doit choisir un indicateur qui vire entre pH 4 et 5. L'indicateur approprié est le rouge congo. Nous avons vérifié que 0,02 ml de soude 0,200 N. suffisait pour faire virer le rouge-congo en présence de 10 ml d'acide tellurique 0,0500 M. L'indicateur vire du bleu au rose très pâle. Le dosage se fait donc en deux étapes :

1) Neutralisation de l'acide fort en présence de rouge-congo, avant d'ajouter le molybdate.

2) Dosage de l'acide tellurique en présence d'un excès de molybdate et de rouge- de phénol.

Résultats :

Quantité d'acide tellurique introduite	Quantité retrouvée
5,00.10 ⁻⁴ mole	4,98.10 ⁻⁴ mole
5,00.10 ⁻⁴ mole	5,00.10 ⁻⁴ mole
2,50.10 ⁻⁴ mole	2,49.10 ⁻⁴ mole
2,50.10 ⁻⁴ mole	2,50.10 ⁻⁴ mole

Cette méthode permet donc de doser des tellurates avec une erreur relative inférieure à 0,5 %.

B) Généralisation du dosage à l'élément tellure.

Les différentes étapes sont les suivantes :

1) Séparation des tellurites et tellurates de la solution sous forme de tellure Te_0

2) Passage du tellure Te_0 à l'acide tellurique H_6TeO_6

3) Dosage de l'acide tellurique en présence d'un excès d'acide fort.

1) *Réduction de Te^{4+} et Te^{6+} par l'hypophosphite de sodium (78).*

La réduction s'effectue en milieu HCl environ 6 N. Pour 10 ml d'acide tellurique 0,0500 M nous ajoutons 40 ml d'une solution d'hypophosphite de sodium à 100 g/l dissous dans HCl 6 N. Nous ajoutons 20 ml d'HCl concentré. Nous portons le mélange à ébullition pendant 10 minutes. L'ébullition permet de grossir les grains de tellure. Nous filtrons sur creuset de SCHOTT ce précipité gris-noir de tellure.

2) *Oxydation du tellure en acide tellurique (Te^{6+}).*

Nous reprenons le précipité, nous l'oxydons par le persulfate de potassium (97) (environ 3 g) en présence de 20 à 30 ml de H_2SO_4 N. et 4 à 5 ml de AgNO_3 à 10 g/l. Nous portons la solution à ébullition jusqu'à dissolution complète du précipité (quelques minutes). L'excès de persulfate est décomposé par ébullition (81, 82) pendant 10 minutes en présence d'un fil de platine (80) (1 cm de long, diamètre 1 mm) qui catalyse cette décomposition. Nous laissons refroidir, nous ajoutons environ 1 g de NaCl pour précipiter les ions Ag^+ et réduire ainsi à néant le pouvoir oxydant des traces restantes de persulfate et aussi pour pouvoir titrer ensuite par NaOH sans risque de précipité de Ag_2O . Les traces de persulfate restantes ne gênent pas le dosage acidimétrique car l'acide persulfurique est un acide fort.

3) *Dosage de l'acide tellurique.*

La décomposition du persulfate ayant libéré de l'acide sulfurique, nous neutralisons l'acide fort en présence de rouge-congo par NaOH environ 4 N. Le virage est défini avec précision, en utilisant le « pendulum » H_2SO_4 0,200 N., NaOH 0,200 N. Nous ajoutons ensuite 15 ml de Mo^{6+} M, le rouge de phénol et nous effectuons le dosage classique.

Correction de Carbonatation.

La solution de soude 4 N étant toujours plus ou moins carbonatée, il est nécessaire d'effectuer une légère correction. Nous opérons de la façon suivante :

1) Nous neutralisons le même volume de soude 4 N que celui utilisé dans le dosage par H_2SO_4 1/9 en présence de rouge-congo. Le virage est déterminé avec précision en utilisant le « pendulum » H_2SO_4 0,200 N; NaOH 0,200 N.

2) Nous ajoutons le rouge de phénol et nous titrons par a ml de soude 0,200 N ; a ml de soude 0,200 N. représente la correction de carbonatation. On retranche donc ces a ml de la quantité de soude 0,200 N. ajoutés en retour. Avec les solutions fraîches de soude 4 N. que nous avons utilisées, la carbonatation représentait 0,10 à 0,60 ml de soude 0,200 N.

Résultats :

Quantité d'acide tellurique introduite	Quantité retrouvée
$5,00.10^{-4}$ mole	$5,00.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$4,99.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$4,96.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$5,00.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$5,00.10^{-4}$ mole
$2,50.10^{-4}$ mole	$2,48.10^{-4}$ mole
$2,50.10^{-4}$ mole	$2,50.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$5,16.10^{-4}$ mole

Dans l'ensemble des résultats, l'erreur relative est inférieure à 0,5 %.

C) Dosage en présence de sélénium.

Sélénium et tellure, étant deux éléments très voisins, on se trouve très souvent en présence d'un mélange de ces deux éléments. Aussi est-il intéressant de vérifier que la méthode reste valable dans le cas de ce mélange.

Aux essais précédents, nous ajoutons 10 ml de sélénite de sodium M/20. Se^{4+} est partiellement réduit à cette acidité par l'hypophosphite. Au cours de la réoxydation nous constatons que la réoxydation du sélénium n'est jamais complète. Il reste toujours un léger dépôt. Nous avons constaté expérimentalement que les résultats n'en souffraient pas. D'autre part, l'acide sélénique (83) formé est suffisamment fort pour être neutre au rouge-congo et ne pas donner de complexe stable avec MoO_3 au pH utilisé.

Résultats :

Quantité d'acide tellurique introduite	Quantité retrouvée
$5,00.10^{-4}$ mole	$4,96.10^{-4}$ mole
$5,00.10^{-4}$ mole	$4,97.10^{-4}$ mole
$2,50.10^{-4}$ mole	$2,49.10^{-4}$ mole

D — Pour contrôle, nous avons suivi les différentes étapes du dosage en effectuant au pHmètre l'ensemble des neutralisations. Nous avons pris comme exemple le mélange de 10 ml d'acide tellurique 0,0500 M. et de 10 ml de sélénite 0,0500 M. (fig. 55).

1) Neutralisation des acides forts par NaOH 4 N.

n ml NaOH 0,200 N.	0	2	5	7	10	12	15	17	18	18,5
pH	0,8	0,83	0,95	1,04	1,20	1,38	1,70	2,07	2,50	3,0
n ml NaOH 0,200 N.	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
pH	3,03	3,07	3,10	3,13	3,16	3,20	3,23	3,28	3,33	3,40
n ml NaOH 0,200 N.	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,15	4,25	4,45	4,50
pH	3,45	3,50	3,57	3,66	3,80	3,95	3,95	4,04	4,15	4,25
n ml NaOH 0,200 N.	4,72	4,77	4,85	4,90						
pH	5,00	5,50	5,83	6,05						

2) Dosage de l'acide tellurique.

Nous ajoutons alors 25 ml de H_2SO_4 0,200 N. plus 15 ml de MoO_4^{2-} M.

n ml NaOH 0,200 N.	0	1	2	4	5	6	7	8	9
pH	6,13	6,15	6,15	6,16	6,17	6,18	6,20	6,22	6,25
n m NaOH 0,200 N.	9,35	9,75	10,15	10,25	10,40	10,55	10,75		
pH	6,27	6,30	6,38	6,42	6,52	7,65	9,30		

Dans ce cas la carbonatation correspondait à 0,60 ml de soude 0,200 N

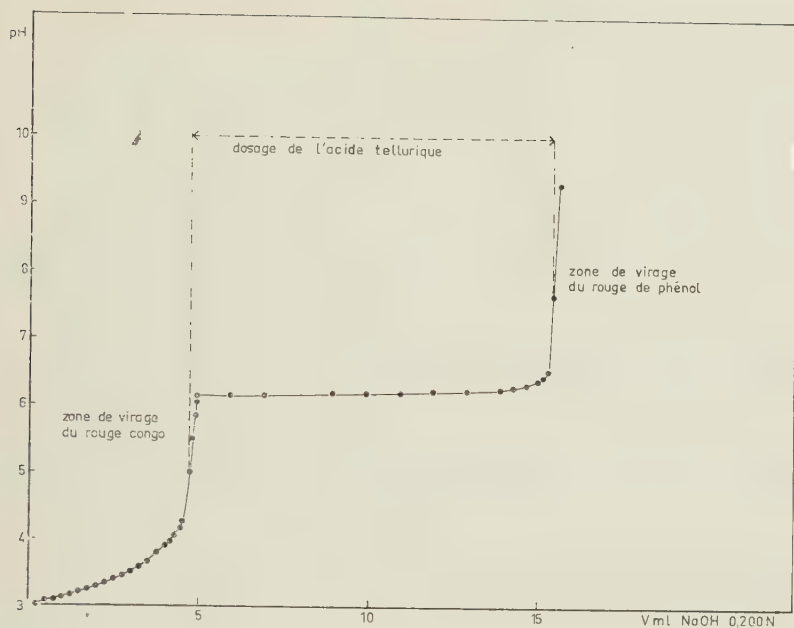


Fig. 55. — Courbe pHmétrique représentant les différentes étapes du dosage.

Conclusion

La grande stabilité du complexe vis-à-vis des bases nous a permis de mettre au point un dosage précis d'acide tellurique et de tellure qui reste valable en présence de sélénium.

CONCLUSION

Notre étude sur les hétéropolyacides et leurs produits de réduction nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

I — La méthode ampérométrique à deux électrodes indicatrices de platine s'applique à l'étude de la réduction des hétéropolyacides molybdiques et tungstiques.

Les complexes hexamolybdopériodique et hexamolybdotellurique, qui ne possèdent pas de produits de réduction stables, n'ont pas permis l'emploi de cette méthode.

Vue la précision obtenue par cette méthode, nous avons pu mettre au point un dosage de silice par réduction de l'acide α 12 molybdosilicique.

II — L'acide trimolybdoarsénique, qui existe à l'état solide, ne possède qu'une stabilité très réduite en solution. Il se transforme progressivement et d'une manière réversible en composé plus riche en molybdène, que nous avons isolé sous forme de bleu 10 molybdoarsénique. La vitesse de cette transformation est d'autant plus faible que la force ionique est élevée. L'action ménagée des bases (3 OH⁻ par mole d'acide) conduit à un isomère de cet anion trimolybdoarsénique. Le sel trisodique préparé par ROSENHEIM n'est autre que cet isomère qui possède un pH de 5,35 en solution.

L'acide trimolybdoarsénique ne possède qu'un seul produit de réduction de coloration violette. Cette coloration est très rare parmi les composés de réduction des hétéropolyacides qui sont généralement bleus. Seul, le composé molybdohypophosphorique de MAUROW (84), possède cette coloration. Le composé violet de réduction de cet acide trimolybdoarsénique possède 4 fonctions acide, au lieu de 3 dans le cas de l'acide. La réduction s'est donc faite selon le processus habituellement rencontré : $A + H^+ + e^- \longrightarrow AH$. Sa formule est $K_2H_2(AsO_4 \cdot 2 MoV_1O_3 \cdot MoVO_3) \cdot 4 H_2O$.

Ce composé violet se transforme également en solution en composé céruleo 10 molybdoarsénique. L'ordre partiel de cette transformation est égal à 1 par rapport à la concentration en composé violet. La vitesse d'évolution décroît quand le pH et la force ionique augmentent. Il est par contre stable à sec.

III — L'acide hexamolybdoperiodique ne peut être isolé car il n'existe en solution que dans la zone de pH 1,40 — 4,50. En solution très diluée et en présence de mercure le complexe est réduit avec formation d'iodate et de molybdate. La polarographie du mélange obtenu comporte deux vagues : une première vague qui est catalysée par les ions Mo^{6+} , vague qui pourrait éventuellement servir à doser des traces de molybdène ; une deuxième vague dont la hauteur correspond à la juxtaposition des hauteurs dues à l'iodate et au molybdate.

Le pouvoir oxydant du periodate est masqué dans le complexe. Ainsi Fe^{2+} , I^- , glycol, Mo^{5+} , Vo^{2+} n'ont aucune action sur le complexe. Seul Ti^{3+} qui attaque la coque (69) formée par les 6 octaèdres MoO_6 peut réduire le complexe et provoquer ainsi la décomposition en Mo^{5+} (couleur brune) et I^- .

L'inertie du complexe vis-à-vis des iodures nous a permis de mettre au point un dosage sélectif des iodates en présence de periodate. Ce dosage revêt une grande importance, vu qu'il est le seul dosage sélectif des iodates à côté de periodate, et vu que le periodate est très utilisé comme oxydant en chimie organique.

IV — L'acide hexamolybdotellurique possède une grande stabilité vis-à-vis des bases et des réducteurs. Cette stabilité vis-à-vis des bases nous a permis de mettre au point un dosage précis d'acide tellurique et de tellure, valable en présence de sélénium et d'acide sélénique. Comme dans le cas du complexe hexamolybdoperiodique, ce complexe est inerte vis-à-vis des iodures ; Ti^{3+} qui attaque la coque (69, 89) décompose le complexe avec formation de Mo^{5+} et de Te_0 .

V — En observant tous ces résultats, on s'aperçoit que la stabilité, vis-à-vis des bases et des réducteurs, des différents hétéropolyacides dépend non seulement de la série dont fait partie l'hétéropolyacide mais également du métalloïde qui le compose. En effet, dans le cas particulier de la stabilité vis-à-vis des bases, la force des acides periodique et tellurique intervient considérablement. Ainsi le complexe hexamolybdotellurique, dérivé de l'acide tellurique, acide beaucoup plus faible que l'acide periodique, possède une stabilité beaucoup plus grande que le complexe hexamolybdoperiodique. La complexation de ces acides par MoO_3 ne fait qu'augmenter leur force.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SOUCHAY. — Ann. Chim. 19, 202, 1944.
- (2) WU. — J. Biol. Chem., 43, 189, 1920.
- (3) BEHR, BLANCHET et MALAPRADE. — Chim. Anal., p. 501, 507, 1960.
- (4) WOODS et MELLON. — Ind. Eng. Chem. Anal., 13, 760, 1941.
- (5) WOODS et MELLON. — Ind. Eng. Chem. Anal., 19, 873, 1947.
- (6) HAUDEN. — Thèse de 3^e cycle, Nancy, oct. 1961.
- (7) BURNEL, HAUDEN et MALAPRADE. — C. R., t. 255, p. 3423, 1962.
- (8) MASSART et SOUCHAY. — C. R., Ac. Sc., Paris, 253 p., 1699, 1701, 1961.
- (9) MASSART et SOUCHAY. — C. R., Ac. Sc., Paris, 257 p., 1297, 1299, 1963.
- (10) STRICKLAND. — J. Am. Chem. Soc., 74, 862, 876, 1952.
- (11) SKERLAK. — Bull. Soc. Chim. Rép. Populaire Bosnie Herzégovine, 5, 27, 42, 1956.
- (12) Instability, Constants of Complex Compounds, par K.B. YATSIMIRSKII, p. 176.
- (13) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 159, 1929.
- (14) CHARLOT et GAUGUIN. — Anal. Chim. Acta, 8, 65, 1953.
- (15) Méthodes électrochimiques d'analyses, par CHARLOT, p. 222.
- (16) Mlle NIGON. — DES Nancy, 1963.
- (17) Mme REFFAY et MALAPRADE. — Bull. Soc. Chim., p. 611, 1955.
- (18) Traité de Chimie Minérale, par PASCAL, p. 944, Tome XIV.
- (19) HERBEUVAL. — Inédit, Laboratoire de M. le Professeur MALAPRADE.
- (20) DARMOIS. — C.R., 176, 1140, 1923.
- (21) THEODORESCO. — C.R., 204, 1649, 1937.
- (22) Instability Constants of Complex Compounds, par K.B. YATSIMIRSKII, p. 161-162.
- (23) PECHARD. — C.R., 108, 1052, 1889.
- (24) ROSENHEIM et BERTHERIN. — Z. Anorg. Chem., 34, 441, 1903.
- (25) FLASCHKA et FRENSCHITZ. — Z. Anorg. Chem., 144, p. 421, 1955.
- (26) LASSNER et SCHARF. — Z. Anorg. Chem., 167, p. 114, 1959.
- (27) LASSNER et SCHARF. — Z. Anorg. Chem., 168, p. 429, 1959.
- (28) SAJO. — M.K.F., 60 p., 196, 268, 331, 1954.
- (29) Dosage de la Silice, par BURNEL et MALAPRADE. — Chim. Anal., 49, 253, 257, 1967.
- (30) CANNERI. — Gazz. Chim. Ital., 53, 773 et 779, 1923.
- (31) CANNERI. — Gazz. Chim. Ital., 55, 390, 1925.
- (32) ROSSINI, WAGMAN, EVANS, LEVINE et JAFFE. — Circ. Bur. Stand. n° 500, 149, 1952.
- (33) MATHERS et LEONARD. — Proc. Indiana Acad. Sci., 59, 144, 1950.
- (34) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 898.
- (35) SAINTE CLAIRE DEVILLE. — Ann. Chim. Phys., 61, 309, 1861.
- (36) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 898.
- (37) FRIEDHEIM et CASTENDYCK. — Ber. 33, 1611, 1900.
- (38) DEBRAY. — C.R., 78, 1408, 1874.
- (39) ROSENHEIM et TRAUBE. — Z. Anorg. Chem., 91, 75, 1915.
- (40) FRIEDHEIM. — Z. Anorg. Chem., 2, 314, 1892.
- (41) Mlle VOISIN. — DES Nancy, 1963.
- (42) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 607.
- (43) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 798.

- (44) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 8.
- (45) Traité de Chimie Minérale, par PASCAL, p. 920, Tome XIV.
- (46) BLOMSTRAND. — Z. Anorg. Chem., 1, 10, 1892.
- (47) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 159, 1929.
- (48) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 164, 1929.
- (49) PECHARD. — C.R., 128, 1101, 1899.
- (50) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 154, 1929.
- (51) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 166, 1929.
- (52) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 190, 1929.
- (53) MALAPRADE. — Ann. Chim., 11, 186, 1929.
- (54) Méthodes Electrochimiques d'Analyses, par CHARLOT, p. 66.
- (55) Méthodes Electrochimiques d'Analyses, par CHARLOT, p. 160, 183.
- (56) SOUCHAY. — Ann. Chim. Acta, 2, 17, 1948.
- (57) UHL. — Z. Anal. Chem., 110, 202, 1937.
- (58) HOKHSTEIN. — J. Gen. Chem., U.R.S.S., 10, 1725, 1940.
- (59) HOLTJE et GEYER. — Z. Anorg. Chem., 246, 258, 1941.
- (60) KOLTHOFF et LINGANE. — Polarography 11, 457 Interscience Pub. New-York, 1952.
- (61) MALAPRADE. — Bull. Soc. Chim., 10, 248, 1929.
- (62) LECLERC. — DES Nancy, 1965.
- (63) Dosage des iodates en présence de periodate. — BURNEL, C.R., 261, p. 1982, 1965.
- (64) FLEURY. — Journ. Pharm. et Chim., 17, p. 196, 313, 409, 1933.
- (65) GLEU. — Berichte, p. 1077, 1953.
- (66) MALAPRADE. — Bull. Soc. Chim., 1, p. 833, 1934.
- (67) HUTIN. — DES Nancy, 1966.
- (68) FURMAN et MURAY. — J. Am. Chem. Soc., 58, 1689, 1936.
- (69) ANDERSON. — Nature, 140, 850, 1937.
- (70) MIOLATTI. — Zt. Phys. Chem., 70, 330, 1910.
- (71) WOOD et CARLSON. — J. Am. Chem. Soc., 61, 1810, 1939.
- (72) FOUASSON. — Ann. Chim., 3, 594, 643, 1948.
- (73) MELLOCH et WOODSTOCK. — J. Am. Chem. Soc., 51, 171, 1929.
- (74) ROSENHEIM et WEINHEBER. — Z. Anorg. Chem., 69, 266, 1910.
- (75) MOSER et MIKSCHE. — J. Chem. Soc., 59, 238, 1890.
- (76) GUTBIER et FLEURY. — Z. Anorg. Chem., 32, 108, 1902.
- (77) Mme RIPAN. — Chim. Anal., 47 (6), 299, 3, 1965.
- (78) CLAUDE. — Z. Anal. Chem., 89, 270, 1932.
- (79) LEVI, MAGLIORINI et ENOLINI. — Gazz. Chim. Ital., 38, 583, 1908.
- (80) LEVI, MAGLIORINI et ENOLINI. — Gazz. Chim. Ital., 36, 599, 1906.
- (81) GREEN, MASSON. — J. Chem. Soc., 97, 2083, 1910.
- (82) KAILAN, OLBRICK. — Monatsch, 47, 449, 1926.
- (83) Méthodes de la Chimie Analytique, par CHARLOT, 4^e Edition, p. 10.
- (84) MAUROW. — Zt. Anorg. Chem., 93, 170, 1916.
- (85) HOKSTEIN. — J. Gen. Chem. U.R.S.S., 10, 1725, 1940.
- (86) HOLTJE et GEYER. — Z. Anorg. Chem., 246, 258, 1941.
- (87) ROSENHEIM. — Z. Anorg. Chem., 96, 143, 1916.
- (88) Traité de Chimie Minérale, par PASCAL, p. 249, Tome XI.
- (89) EVANS. — J. Am. Chem. Soc., 70, 1291, 1948.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

POTENTIELS STANDARD DANS LES MILIEUX
EAU-SOLVANT ORGANIQUE

*Vu, Approuvé
et Permis d'imprimer*

NANCY, le 14-12-67

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être vendu.

S. I. T. - Dépôt légal 1^{er} trimestre 1968

